த.பா.நி. (க.வெ.) வரிசை எண்—315

தி ட நி லை

(வேதியியல் பிரிவு)

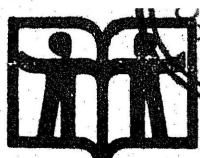
ஆசிரியர்

உ. இரா. சூரியநாராயணன், எம்.ஏ.,

துணை இயக்குநர்,

கல்லூரிக் கல்வித்துறை,

சென்னை.





தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition — *May, 1972*

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 315

SOLID STATE

O. R. SURIYANARAYANAN

Net Price Rs. 7-25

(No discount)

'Published by the Tamil Nadu Text Book Society under the Centrally Sponsored Scheme of Production of books and literature in regional languages at the University level, of Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare.'

Printed at
Tax and Company Law Press,
Madras - 32.

அணிந்துரை

திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன்

(தமிழகக் கல்வி – உள்ளாட்சித்துறை அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பதினேராண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பி.ஏ. வகுப்பு மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்றுவந்தனர். 1968ஆம் ஆண்டின் தொடக்கத்தில் புகுமுக வகுப்பிலும் (P.U.C.) 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து பட்டப்படிப்பு வகுப்புகளிலும் அறிவியல் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளிலும் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மனநிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்றுவருகிறது. இவ்வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்க்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக்கழகம் ஆண்டுதோறும் எடுத்துவரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்லவேண்டும்.

பல துறைகளில் பணிபுரியும் பேராசிரியர்கள் எத்தனையோ நெருக்கடிகளுக்கிடையே குறுகிய காலத்தில் அரிய முறையில் நூல்கள் எழுதித் தந்துள்ளனர்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், தத்துவம், புவியியல், புவியமைப்பியல், மனையியல், கணிதம், பௌதிகம், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல், விலங்கியல், தாவரவியல், பொறியியல் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் தனி நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இரு வகையிலும் தமிழ் நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் வெளியிட்டுவருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான ‘திட நிலை’ என்ற இந் நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் **315**ஆவது வெளியீடாகும். இதுவரை **350** நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந் நூல் மைய அரசு கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் மாநில மொழியில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

உழைப்பின் வாரா உறுதிகள் இல்லை; ஆதலின், உழைத்து வெற்றி காண்போம். தமிழைப் பயிலும் மாணவர்கள், உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும். அதுவே தமிழன்னையின் குறிக்கோளுமாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக் கழகங்களின் பல்வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம் கலந்த நன்றி உரியதாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

பொருளடக்கம்

———

திட நிலை

1. பொதுப் பண்புகள்

(General properties)

திடநிலையென்பது நீர்ம நிலையைப் போன்று கன அளவுடையது. ஆனால் இறுக்கத்தினால் (Compression) வடிவத்தை மாற்ற முடியாதது. படிகமற்ற பொருள்கள் (Amorphous) என்பவை பாகுநிலை (Viscosity) அதிகமுள்ள நீர்மத்தின் குணங்களைப் பெரும்பாலும் தன்னிடையே கொண்டவை. மூலக்கூறுகளின் இயக்க விதியின்படி வாயு அல்லது நீர்மத்தின் துகள்கள் நிலையான இடத்தை (Fixed position) உடையவை அல்ல. துகள்களின் நகர்வே பாகு நிலையாகத் தென்படுகிறது. திடப்பொருள்களின் துகள்கள் நிலையான இடத்தில் இருக்கின்றன. அவ்விடத்திலிருந்துகொண்டே சிறு அலைவு (oscillation) கொண்டுள்ளன. வெளி விசையினால் இதை மாற்ற முயன்றால் திடப்பொருள்களில் கீரல் (Fracture) விழுகின்றன. லெட் போன்ற திட உலோகங்கள் அவ்வாறில்லாது அழுத்தத்தைப் பயன்படுத்தினால் சிறிது நகரவும் செய்கின்றன. கம்பியாகக்கூட இழுக்கலாம்.

திடநிலையின் முக்கிய பண்புகளில் ஒன்று படிகநிலை (Crystalline state) யாகும். படிகம் என்பது குறிப்பிட்ட கோணங்களில் சந்திக்கும் முகப்பு (Face) களைக் கொண்ட திடப்பொருளாகும். நீர்மப் படிகங்கள் என்று சில உண்டு. இவை படிகத்தின் பல பண்புகளைக்கொண்ட நீர்மங்கள் ஆகும். கனசதுர (Cube), எண்முக (Octatedral) போன்ற சீர்மையுள்ள படிக உருவங்களைத் தவிர மற்றப் படிகங்கள், வெப்பக் கடத்து திறன் (Thermal Conductivity), ஒளிவிலகல் எண் (Refractive Index), மீள்தன்மை (Elasticity), முதலிய பண்புகளில் படிகத்தின் திக்குக்குத் தகுந்தவாறு மாறும் இயல்பு கொண்டவை. ஆகையால் இவைகளை அனிசோடிராபிக் (anisotropic= chango'eful) பொருள்கள் என்று கூறுவர். இதற்கு மாறாக வாயுக்களும், நீர்மங்களும் (நீர்படிகங்கள் தவிர), மேலே

கூறிய மிகச் சில படிக உருவங்களும், படிக உருவமற்ற (amorphous) திடப் பொருள்களும் ஐசோடிராபிக் (Isotropic) பொருட்களாகும்.

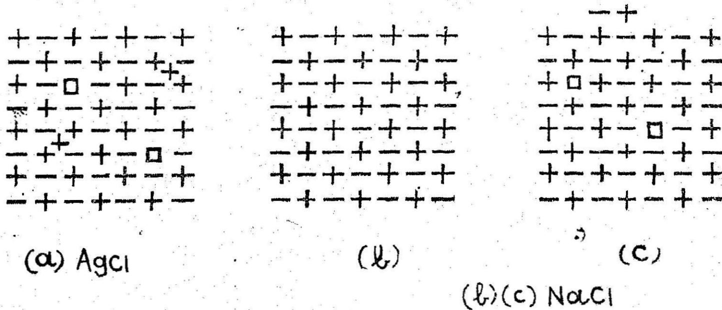
பொடியாக்கிய திடப்பொருட்களை அழுத்தத்தினால் சேர்க்கலாம். 15,000 வா.ம.அ. பயன்படுத்தி இறுக்கப்பட்ட உலோகப்பொடிகள் உலோகத்தின் அடர்த்தியையும், உலோகத்தின் மின் கடத்துத் திறனையும் பெறுகின்றன. ஆனால், அவைகளின் கடினத்தன்மை (hardness) யும், மற்ற இயந்திரப் பண்புகளும் (Mechanical Properties) மாறுகின்றன. இரு உலோகப்பொடிகளை இவ்வாறு இறுக்கத்திற்கு உட்படுத்தினால், மேசிங் (Masing, 1909) என்பவரின் ஆய்வுப்படி திடக்கரைசல்கள் (Solid Solutions) உண்டாவதில்லை; ஆனால் உலோக இடைச்சேர்மங்கள் (Intermetallic Compounds) ஏற்படுகின்றன. நீரற்ற சேர்மப் பொடிகளைச் சேர்த்து இறுக்கத்தையும் வெப்ப நிலையையும் பயன்படுத்தி வேதிவினையை ஏற்படுத்துவதைப் பற்றி கோஹன் (Cohen, 1948) ஜாண்டர் (Jandar, 1941) முதலியோர் ஆய்வு நடத்தினர். இவர்களின் முடிவு உருகுநிலைக்கு 100°Cகுக் கீழே வேதிவினை அதிக அளவில் ஏற்படுகிறது. 200°Cகுக் கீழ் ஏற்படுவதில்லை. $Na_2 SO_4 + Ba CO_3 \rightarrow$ என்றவினை 550°Cல் தான் ஏற்படுகிறது. அதற்குக்கீழுள்ள வெப்பநிலையில் திடநிலையில் ஏற்படுவதில்லை. வேதிவினைகள் இரு சேர்மங்களும் ஒன்று சேருமிடத்திலுள்ள அடுக்குகளில் (layer) தான் ஏற்படுகின்றன. பிறகு இது உள்ளே பரவுகிறது.

திடப்பொருள்களில் விரவுதல் (Diffusion in Solids)

திடநிலையில் விரவுதல் ஏற்படுவதிலிருந்து, அந்நிலையிலும் மூலக்கூறுகளின் இயக்கம் உளது எனத் தெரிகிறது. ஓர் உலோகம் மற்றோர் உலோகத்தினுள் விரவுகிறது என்பது நீண்டகாலமாக அறிந்த தோற்றப்பாடு (Phenomenon). தங்க முலாம் பூசிய செம்பு சிறிது காலத்திற்குப் பிறகு மங்கலாகிவிடுகிறது. அதே பொருளை அமோனியாவுடன் கொதிக்க வைத்தால் மீண்டும் தங்க நிறம் அடைகிறது. அமோனியா மேலே உள்ள செம்பைக் கரைப்பதால் மீண்டும் தங்கநிறம் தெரிகிறது. விரவுதல் ஏற்பட திட கரைசல்கள் (Solid Solutions) முன்னோடியாக இருக்கவேண்டும் எனக் கருதப்படுகிறது. ஏனெனில் வெப்பநிலை அதிகரிப்பாலும், அழுத்தம் அதிகரிப்பாலும் விரவுதல் அதிகரிக்கிறது. உப்புக்களிடையே, உலோகங்களிடையே இருப்பதைவிட விரவுதல் மிகக் குறைவு. ஒற்றை உலோகப்படிகங்களில் (Single metal crystal) விரவுதல் ஏற்படுவதில்லை. இதிலிருந்து திடவிரவுதலுக்கு முக்கிய காரணம் கூட்டு அமைப்புகளிலுள்ள தனி இடங்கள் (loose places) எனக் கருதப்படுகிறது. தங்கமானது லெட்டினுள் விரவுகிறது. ஆனால்

லெட்டானது தங்கத்தினுள் விரவுவதில்லை. டின்னையும் லெட்டையும் எடுத்துக் கொண்டால் ஒன்றினுள் ஒன்று விரவுவதைக் காணலாம்.

இதற்குகந்த வழிமுறை (Mechanism)யை உருசிய விஞ்ஞானி ஃபிரன்கல் (Frenkel, 1926) என்பவரும், ஜெர்மன் விஞ்ஞானி ஷாட்கி (Schottky, 1930) என்பவரும் வெளியிட்டனர். விரவுதலுக்குக் காரணம் படிகத்திலுள்ள புள்ளி குறைபாடு (point defect) எனக்



படம் 1.1

கருதுகின்றனர். சில்வர் குளோரைடுவிலுள்ள புள்ளி குறைபாடு (1 a) படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது. இதில் Ag^{+} அயனி தனது இடத்தை விட்டு படிக அமைப்பினுள் இடைச்செருகலு (Interstitial) க்கு உள்ளாகியிருப்பதைக் காணலாம். ஏற்பட்டுள்ள வெற்றிடத்தை நோக்கி விரவுதல் ஏற்படுகிறது. இது ஃபிரான்கல் கொள்கையாகும்.

படம் 1 C-ல் இருப்பது ஷாட்கி குறைபாடாகும். இது ஒரு NaCl படிகம். ஒரு நேர்மின் அயனியும் ஓர் எதிர்மின் அயனியும் தனது இடத்தைவிட்டு மேலே வந்துவிட்டன. இவ்வாறு விடப்பட்ட இடத்தை நோக்கி விரவுதல் ஏற்படுகிறது.

இவ்விரு குறைபாடுகளிலும் சேர்மத்திலுள்ள கூறுகளின் இயைபு வீதம் (Stoichiometry) மாறுபாட்டை அடையவில்லை. இவ்விரு குறைபாடுகளின் அடர்வைப் புள்ளிவிவர முறை (Statistical method)யில் கீழ்க்கண்டவாறு கணக்கிடலாம்.

ஃபிரன்க்கல் குறைபாட்டில் இரு வெற்றிடங்களுக்கு

$$n = (NN^{1})^{\frac{1}{2}} e^{-E/2KT}$$

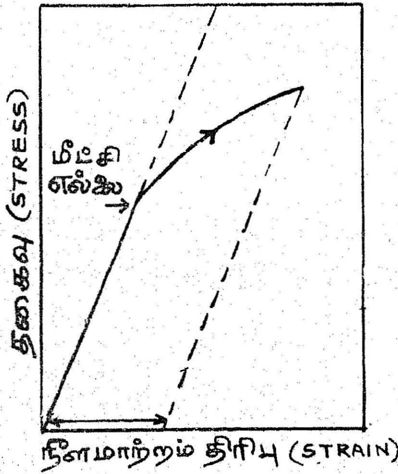
ஷாட்கில் குறைபாட்டில் இரு வெற்றிடங்களுக்கு

$$n = N e^{-E/2KT}$$

n — மொத்தக் குறைபாட்டமைப்புகள் (Imperfections)
E — ஒரு குறைபாட்டினுல் ஏற்படும் அதிக ஆற்றல்
T — தனி வெப்ப நிலை
K — போல்ட்ஸ்மென் மாறிலி
N — மொத்தப்படிக இடங்கள் (Crystal Sites)
N′ — இடைச் செருகலுக்கான இடங்கள்

நெடுக்கை குறைபாடுகள் (Linear defects)

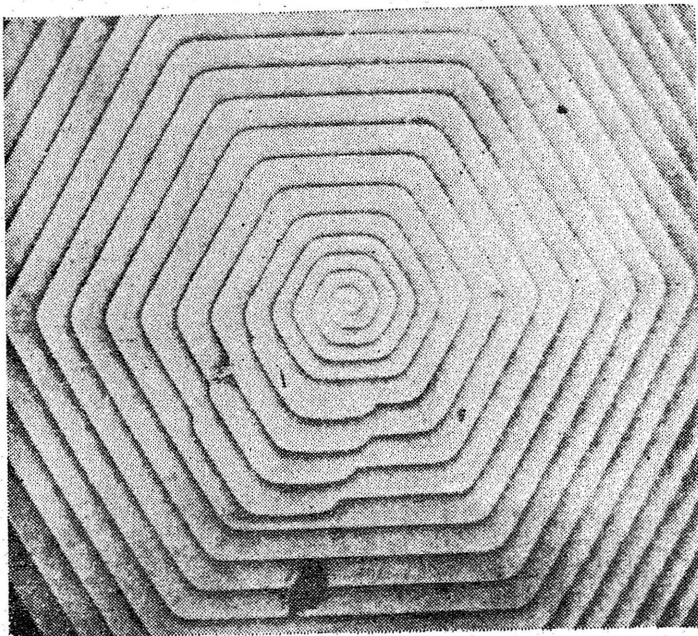
[படம் 1.2] விருப்பது திடப்பொருளின் தகைவு-திரிபு (Stress-Strain) வரை கோடாகும். மீட்சி எல்லை (Elastic Limit) வரையிலுள்ள நேர்க்கோடு, தகைவும் திரிபும் நேர்விகிதத்தில் மாற்ற முறுவதைக் காட்டுகிறது. இவ்விடத்தில் தகைவை நீக்கினுல் பொருளானது தோன்றிய இடத்துக்கு மீட்சியுறும். மீட்சி எல்லைக்கும் அதிகமான தகைவுக்கு உட்படுத்தினுல், நிலையான திரிபுக்கு உள்படும். இதைப் பிளாஸ்டிக் மாற்றம் (Plastic deformation) எனக் கூறுகின்றனர். (படத்தில் காண்க) மீட்சி எல்லைக்கு உட்பட்டிருக்கும்போதும் சில திடப் பொருட்களை குறையளவு தகைவுக்கு நீண்டநேரம் உட்படுத்தி யிருந்தால், நிலையான மாற்றமேற்படுகிறது. இதைச் சிறு நகர்வு (Creep) என அழைப்பர். இம்மாதிரியான சிறு நகர்வுக்குக் காரணம் படிகங்களிலுள்ள ஒரு சில அமைப்பு இடமாற்றங்களும் (Dislocation) குறைகளுமாகும். இக் குறையின் காரணமாக அணுக்களின் தளம் (plane) ஒன்றின் மேல் ஒன்று நழுவுவதற்குஏதுவாகிறது. மற்ருெரு வகையான இடமாற்றம் திருகு இடமாற்றமாகும் (Screw dislocation).



படம் 1.2

திடநிலையில் ஏற்படும் பலவித மாற்றங்களின் வழிமுறை (Mechanism)களை மேற்சொன்ன குறைபாடுகளைக் கொண்டு விளக்

கலாம். படிகங்களின் வலிமையை நிர்ணயிப்பனவும் இவைகளே. இம்மாதிரிக் குறைபாடுகள் இருக்கும் இடத்தில் வேதிவினையும், பௌதிக மாற்றமும் மிகச் சுலபமாக ஏற்படுகின்றன. ஒளிப்படத்தில் பயன்படும் சில்வர் புரோமைடு படிகங்களிலும் கூட எங்கு நெடுக்கைக் குறைபாடுகளிருக்கின்றனவோ அங்குத்தான் அதிகமாக வெள்ளி படிவதைக் காணலாம். அதுபோலவே படிகமேற்பரப்பில் எங்கெல்லாம் குறைபாடு உண்டோ அங்கெல்லாம் வேதிவினை



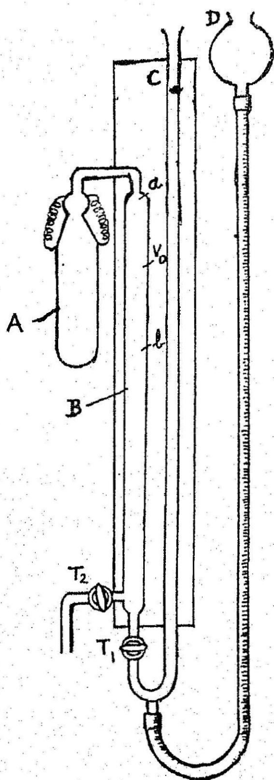
படம் 1.3
சுருள் படிகம்
பாரஃபின் n-$C_{36}H_{74}$

விரைவாக நடைபெறுவதைக் காணலாம். ஆவியிலிருந்தோ, உருகிய நிலையிலிருந்தோ படிகம் தோன்றும் பொழுதும், புது அணுக்களும் மூலக்கூறுகளும் படிவதற்கு, முதலில் தோன்றிய குறைபாட்டு இடங்களையே நாடுகின்றன. சமச்சீருள்ள அமைப்பில் (Homogeneous System) ஒரு புது நிலைமை (Phase) தோன்றுவதென்பது இயலாததாகும். இக்காரணத்தினால்தான் குறைபாடற்ற சின்மையுள்ள படிக முகப்பில் புது அணுக்கள் படிய மறுக்கின்றன. அவ்வாறு ஏற்படின் அது ஓர் என்ட்ரோபி இழப்பாகும். ஏனெனில்,

புதிய அணுக்களை வரவேற்கப் பக்கத்திலுள்ள உறுப்புகள் தயாராக வில்லை. முதலில் தானாக ஒரு திருக இடமாற்றம் ஏற்படின் பிறகு புது அணுக்கள் அதன் நுனியில் பற்றிக்கொண்டு படியும். இம்மாதிரி யாகப் படிந்து தானே வளர்ந்த சுருள் படிகத்தை (படம் 1.3)ல் காண்க.

அடர்த்தி (Density)

படிகமா (crystal) யிருப்பினும், படிக உருவமற்றதாக (amorphous) விருப்பினும் அடர்த்தியைக் கணக்கிடும் முறையில் வேறுபாடில்லை. முக்கிய முறைகள் :—(1) அடர்த்திக் குப்பி (specific gravity bottle) முறை (2) நிலை நீர்ம தராசு (hydrostatic balance) முறை. இவை சுலபமானவை.



படம் 1.4
அடர்த்தி மானி

நுண்துளை மலிந்த (porous) திடப்பொருள்களாகிய கரி, வெடிமருந்து (gun powder) முதலியவற்றின் அடர்த்தி, தனி சாதனத்தினால் கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது. அதற்கு அடர்த்திமானி அல்லது கனஅளவு மானி (densitometer or volumeter) எனப் பெயர்.

A என்ற குமிழியின் அடைப்பான் கம்பிச் சுருளால் (spring) B என்ற குழாயுடன் பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது. B என்ற குழாயினுள் a, b, என்ற இரு குறிகாட்டிகள் உள. T_1, T_2 என்பவை திறக்கும் துளை அடைப்பான்கள். C என்ற குழாயிலுள்ள மெர்குரி மட்டம் ஒளியியல் முறையால் அளக்கப்படுகிறது. a, b, என்ற இரு மட்டங்களுக்கிடையேயுள்ள மெர்குரியை T_2 வழியாக வெளியிலெடுத்து அதன் கன அளவு கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது. இது V_0. A என்ற குமிழியின் கனஅளவையும் a என்ற குறி வரையிலுள்ள இணைப்புக் குழாயின் கனஅளவையும் சேர்த்து அறை வெப்பநிலையில் V_0 எனக் கொள்வோம்.

மெர்குரி a என்ற குறியிலிருக்கும்பொழுது A-யை B-யுடன் பொருத்தி, D-யின் உதவியால் மெர்குரியைச் சரியாக a-க்குக்

கொண்டு வரவேண்டும். இப்போது C-யிலிருக்கும் மெர்குரி மட்டத்திற்கும் B-யிலிருக்கும் மெர்குரி மட்டத்திற்குமுள்ள வேறுபாடு $\triangle P_1$ என்று கொள்வோம். பிறகு மெர்குரியை D-யின் உதவியால் சரியாக b-க்குக் கொண்டுவந்து, C-யிலிருக்கும் மெர்குரி மட்டத்திற்கும் B-யிலிருக்கும் மெர்குரி மட்டத்திற்கும் உள்ள வேறுபாட்டைக் கண்டறிய வேண்டும். இதை $\triangle P_2$ என்று கொள்வோம். B-வாயு மண்டல அழுத்தம் (வா.ம.அ.)

$$P_1 = B + \triangle P_1$$
$$P_2 = B + \triangle P_2$$
$$p_1 v_0 = p_2 (V_0 + v_0)$$
$$= p_2 V_0 + p_2 v_0$$
$$v_0 = \frac{P_2 V_0}{(p_1 - p_2)}$$

A-யை நீக்கிவிட்டு அதனுள் எடை தெரிந்த பொருளை வைத்து மறுபடியும் B-யுடன் பொருத்தி மெர்குரி a-யிலிருக்கும்பொழுதும், b-யிலிருக்கும்பொழுதும் அழுத்தத்தை முன்போலவே கண்டுபிடிக்க வேண்டும். இதை p_1^1, p_2^1 என்று எடுத்துக் கொள்வோம். வைக்கப்பட்ட பொருளின் எடையை w என்றும் அதன் அடர்த்தியை p என்றும் கொண்டால்

$$\left(v_0 - \frac{w}{p}\right) = \frac{p_2^1 \ V_0}{(p_1^1 - p_2^1)}$$

இதிலிருந்து p-யைக் கணக்கிடலாம்.

படிகம் சீர்மையுள்ளதாகவும் நல்ல அமைப்பு கொண்டதாகவுமிருப்பின் X-கதிர் முறையைப் பயன்படுத்தலாம். போகி (Boky) என்பவரின் முறைப்படி AX என்ற சேர்மத்திற்குக் கல்லுப்பு கூட்டமைப்பிற்கு (rock-salt lattice)

$$b\ (\text{கிராம்/க.செ.மீ.}) = \frac{0{\cdot}831\ M}{(r_a + r_c)^3}$$

M - மூலக்கூறெடை எண் (0 = 16)

r_a, r_c-முறையே எதிர் மின் அயனி, நேர் மின் அயனியின் ஆரங்கள்.

X-கதிர் முறையால் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட அடர்த்தி மதிப்பைக் கொண்டு அணு எடை எண்ணும், மூலக்கூறெடை எண்ணும் துல்லியமாகக் கணக்கிடப்படுகின்றன.

உலோகத்தின் அடர்த்தி சில சமயங்களில் இறுக்கத்தினால் (compression) குறைகிறது. படிகத்திலுள்ள அணுக்களின் அமைப்பி

லுண்டாகும் சமநிலை மாற்றத்தினால் இது ஏற்படுகிறது. டின், பிஸ்மத், ஆண்டிமோனி, காட்மியம், சில்வர் போன்றவைகளின் அடர்த்தி, இறுக்கத்தினால் அதிகரிக்கிறது. லெட், சின்க் முதலியவை களின் அடர்த்தி, இறுக்கத்தினால் குறைகிறது.

சில உலோகங்களின் அடர்த்தி அவைகளைச் சூடுபடுத்திய பிறகு அதிகரிக்கிறது. அதனுள் உறிஞ்சப்பட்டிருக்கும் காற்று வெளியேறுவதனால் உண்டாகலாம்.

மீள் தன்மை (Elasticity)

கீரல் விடுவது, உடைவது, முறுக்குத் தன்மை (Torsion), வளைவது (Bending), சறுக்குப் பெயர்ச்சி (Shear), முதலியவை இதில் அடங்கியுள்ளன. இவைகளில் பெரும்பாலானவை திடப் பொருளின் திசையைச் சார்ந்தவை. திடப்பொருள் திசையொப்பு பண்பு (Isotropic)டையதா அல்லது திசையொவ்வா பண்பு (anisotropic)டையதா என்று நோக்கவேண்டும். பல உலோகங் களின் மீள்தன்மை அவ்வுலோகம் முன்னதாக ஈடுபடுத்தப்பட்ட வெப்பம், எந்திர மாறுபாட்டினைப் பொருத்ததாகும்.

டெல்லுரியம் என்ற உலோகத்தின் தனிப்படிகம், நிலைநீர்ம அழுத்தத்தைப் (Hydrostatic pressure) பயன்படுத்தினால், அதன் ஒரு தனி அச்சின் (axis) இணையாக நீளுகிறது. இதன் இறுகுதிறன் (Compressibility) $5{\cdot}00 \times 10^{-6}/10^6$ டைன்/ச.செ.மீ. எனக் கண்டறிந் திருக்கின்றனர். அதுபோலவே ஆடம் (Adams) என்பவர் வைரத் (Diamond)தின் இறுகுதிறன் $0{\cdot}16 \times 10^{-6}/10^6$ டைன்/ச.செ.மீ. எனக் கண்டறிந்தார். வெப்பநிலை அதிகரித்தால் இறுகுதிறன் அதிகரிக் கிறது. நீர்ம காலியத் (gallium)தின் இறுகுதிறன் மெர்குரியின் இறுகுதிறனுக்கு ஒப்பானது; திட காலியத்தைவிட இரு மடங்கானது. ஆனால், நீர்ம காலியத்தின் அடர்த்தி, திட காலியத்தின் அடர்த் தியைவிட அதிகமானது.

நீட்சிவலிமை (Tensile Strength) என்பது பொருள் உடையும் பொழுது பொருள் உட்படுத்தப்பட்ட நீட்சித்தகைவா (Tensile Stress) கும். இது நேர்வதற்கு முன்பே பொருள் மீட்சி எல்லை (Elastic Limit) யைக் கடந்துவிடுகிறது. இதை டைன்/ச.செ.மீ என்ற அளவையில் எழுதவேண்டும். நீட்சிவலிமை பொருளின் பௌதிக நிலையையும், அப்பொருள் முன்னதாகவே உட்படுத்தப் பட்ட வெப்ப 'எந்திர நிலைமாற்றத்தையும் சார்ந்ததாகும். திடப் பொருளின் அமைப்பும், மாசு (Impurity) சேர்க்கையும், நீட்சி வலிமையை மாற்றக்கூடியவை. சோதனைச் சாலையிலுள்ள சாதனங்களில் பெரும்பான்மையானவை கண்ணாடியினால் ஆனவை,

அவைகளின் நீட்சி வலிமையையும், மீள்தன்மையையும் அறிவது அவசியமாகும். சோடா-கண்ணுடிக் குழாய்களின் சுவர் கனமும், துளை விட்டமும், அழுத்தத்தின் எல்லையும் (வா.ம.அ) கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. கொடுக்கப்பட்டுள்ள அழுத்தத்திற்கும் (வா.ம.அ) பாதியிலேயே வைத்துக் கொள்ளுவது நல்லது. கண்ணுடி முன்னமேயே பல திரிபு (Strain)க்கு உட்படுத்தப்பட்டிருக்குமாதலால், எல்லைத் தகைவைத் தாங்காது.

சுவரின் கனம் மி.மீ	துளைவிட்டம் மி.மீ 1	2	3	4	5
1	—	310	280	230	220
2	570	—	340	—	330
3	560	420	460	400	—
4	—	450	—	400	310

கண்ணுடியை அதிககாலம் பளுவுக்குட்படுத்தினுல், அது ஏற்றுக்கொள்ளும் தகைவானது கால்பாகத்திற்குக் குறைந்து விடுகிறது. புறப்பரப்பின் வேதி மாற்றத்தினுல் இக்குறைவு ஏற்படலாம் என நம்பப்படுகிறது. நீண்ட குழாய்களின் பொடியாக்குதலை எதிர்க்கும் வலிவு (Crushing strength)

$$p = \frac{1}{4} E \left(\frac{S}{r} \right)^3$$

E—யங் குணகம்
S—சுவரின் கனம்
r—உள் ஆரம்

உலோகப்பரப்பையோ, படிகப்பரப்பையோ வழவழப்பாக்குவதால், பரப்பு மாற்றமடைவது பற்றி பலதரப்பட்ட கருத்துக்கள் உள. படிக உருவமற்ற ஏடு (amorphous film) ஒன்று மேல்பரப்பில் படிகிறது என்பது பெயில்பி (Beilby)ரோசன் ஹெயின் (Rosen hein) போன்றவர்களுடைய கருத்தாகும். இதற்குப் பெயில்பி ஏடு (Bailby layer) என்ற பெயரும் வழக்கத்திலிருக்கிறது. சால்மர்சு (Chalmers), மெர்வின் (Mervin) போன்றவர்கள் இக்கொள்கைக்கு எதிர்ப்பு தெரிவித்தனர். அவர்களின் ஆய்வுப்படி இம்மாதிரி பெய்லி ஏடு மேல்பரப்பில் கண்டுபிடிக்க முடியவில்லை. ஹாப்கின்ஸ் என்பவர் கால்சைட் (Calcite) பரப்பில் வழ வழப்பாக்கின பிறகு ஆய்ந்ததில் படிக உருவமற்ற ஏடு இருக்கவில்லை என்ற கருத்தினைத் தந்தார்.

கடினத்தன்மை (Hardness)

கடினத்தன்மை என்பது எடுத்துக்கொண்ட திடப்பொருள் தன் மேல் கீரல் விழாமல் தடுத்துக்கொள்ளும் தன்மைக்கும், மற்ற பொருட்களின்மேல் இப்பொருள் உராய்வதால் கீரல் விழும்படிச் செய்யும் தன்மைக்கும் கொடுக்கப்பட்டுள்ள பெயராகும். இது நீட்சிவலிமையினின்று வேறுபட்டது, இதற்கு எதிர்ப்பதம் மென்மை (Softness).

எஃகு ஆணியால் ஓர் உலோகப்பரப்பைக் கீறினால் ஒரு பள்ள மான கோடு விழுகிறது. சில சமயம் உலோகப்பொடி வெளி வருகிறது. சில சமயம் உலோகத்தோல் உரிந்து வெளிவருகிறது. எஃகு ஆணிக்குப் பதிலாக மணல் அல்லது எமரிப் (emery or corundum) பொடியைத் தேய்க்கும் பொருளாகப் பயன்படுத்தலாம்.

கடினத்தன்மை அளவைக்குப் (hardness scale) பயன்படும் அளவையை மோஸ் அளவை (Moh's scale) எனக் கூறுவது வழக்கம். இதில் 10 தேய்க்கும் பொருட்களை எடுத்துக்கொண்டு வரிசைப்படுத்தப்பட்டிருக்கின்றன. அவை பின் வருமாறு :—

1. டால்க் (Talc)
2. ஜிப்சம் (Gypsum)
3. கால்க்ஸ்பர் (Calcspar)
4. ஃபுளுவார்ஸ்பர் (Fluorspar)
5. அபடைட் (Apatite)
6. ஃபெல்ஸ்பர் (Felspar)
7. குவார்ட்ஸ் (Quartz)
8. டோபாஸ் (Topaz)
9. கொருண்டம் (Corundum)
10. டயமண்ட் (Diamond)

முதலாவது மற்ற ஒன்பதாலும் கீரப்படும் தன்மையது. அது போலவே நான்காவதை ஐந்திலிருந்து 10 வரையிலுள்ளவை கீருந் தன்மையுடையவை. டயமண்ட் யாவற்றையும் கீருந்தன்மை யுடையது. கொடுக்கப்பட்ட கனிமத் (mineral) தின் கடினத்தன்மை $7\frac{1}{2}$ என்றால், அது குவார்ட்சுக்கும் டோபாசுக்கும் இடையான கடினத்தன்மையுள்ளது. அது குவார்ட்ஸ் மேல் உராய்ந்தால் கீரலை உண்டாக்கும். டோபாஸ் அதன்மேல் உராய்ந்து கீரலை உண்டாக் கும் என்பது பொருள். 'மோ' வுக்குப் பிறகு ஓர்பக் (Auerback), பிரான்கன்ஹீம் (Franken heim), பிரைநெல் (Brinell) என்பவர்கள் அளவைகளை வெளியிட்டனர்.

கடினத்தன்மையை அளக்கப் பயன்படும் முக்கிய முறை களாவன :—

1. இயக்கமுறை (Dynamic method)

கையால் கீரும் இயந்திரத்தைப் பொருளின்மேல் நகர்த்துதல்,

2. நிலையியல் முறை (Static Method)

ஓர் ஊடுருவும் பொருளை, அளக்கப்படும் பொருளின் புறப் பரப்புக்குச் செங்குத்தாக இயங்கச் செய்தல். இதில் இருவித முறை கள் உண்டு.

(அ) அளவான அழுத்தத்தால் கூர்மையான கருவியை ஊடுருவச் செய்தல்.

(ஆ) குறிப்பிட்ட உருவமுடைய சுத்தியால் அடித்துப் பதிந்த ஆழத்தைப் பரிசீலித்தல்.

3. மறைமுகமான முறை (Indirect Method)

(அ) பொருளை அடித்து மீண்டு திரும்பிவரும்முறை

(ஆ) சறுக்குப் பெயர்ச்சி (Shear)யின் எதிர்ப்பிலிருந்து கணக் கிடுதல். இவை ஒவ்வொன்றிலும் சிக்கல்களிருக்கின்றன. ஒவ் வொரு முறையும் அனுபவத்தாலானது (Empirical)

வெப்பநிலை அதிகரித்தால் பொதுவாகக் கடினத்தன்மை குறைகிறது. அறை வெப்பநிலையிலிருக்கும் கடினத்தன்மையில் இரண்டிலிருந்து 10 சதவிகிதமே உருகுநிலையில் உள்ளது.

சிம்மர்மான் (Zimmermann), ரீஸ் (Reis) என்ற இருவரும் கடினத்தன்மை, படிக அமைப்பு, வேதி இயைபு (Composition), இவைகளைச் சம்பந்தப்படுத்தி மூன்று சார்பினைத் தந்தனர் :—

(அ) அயனிக்கூட்டு அமைப்பையுடைய உப்புக்களில், மின் சுமையும், கிடைதூரமும் கடினத்தன்மையை நிர்ணயிக்க வல்லன.

(ஆ) சமவலுப்பிணைப்புச் (Covalent) சேர்மங்களில், மூலக்கூறு களுக்கிடையேயுள்ள எஞ்சிய விசையைப் பொருத்து கடினத் தன்மை மாறும். ஹைட்ரோகார்பனில் மிகக் குறைவு ; OH, COOH, CN தொகுதியையுடைய சேர்மங்களில் அதிகம்

(இ) பெரிய படிகங்களாக உருவாக எத்தனிக்கும் படிகங்களில் கடினத்தன்மை அதிகரிக்கிறது.

அணு எடை எண்ணையும், கடினத்தன்மையையும் கொண்ட வரைகோடு ஒன்றினை ரிட்பர்க் (Rydberg) வரைந்தார். இந்த வரை கோடு லோதர் மேயரின் அணுவின் கனஅளவு வரைகோட்டை (Lothar Mayer's atomic Volume Curve) யொத்து ஆவர்த்தன முறையில் (periodic) மாறுகிறது.

கீரல் கடினத்தன்மை (Scratch Hardness) படிக முகப்பின் திசைக்குத் தகுந்தவாறு மாறுகிறது. டைமண்டு கூட வெவ்வேறு

திசைகளில் வெவ்வேறு கடினத் தன்மையை உடையதாக விருக்கிறது.

ஒரே அமைப்புடைய இரு படிகங்களை எடுத்துக்கொண்டால், கடினத்தன்மை, அடர்த்திக்கு நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கிறது. கலவையின் கடினத்தன்மை அதிலுள்ள கூறுகளின் கடினத் தன்மையைவிட அதிகம். புதிய கொள்கையின்படி சிறிய அளவிலுள்ள தனிமங்கள் படிக அமைப்பினுள் சென்று இடைச்செருகல் சேர்மத்தைக் (Interstitial compound) கொடுப்பதால், படிக அமைப்பு மாறுதலடைந்து கடினத்தன்மையை அதிகரிக்கிறது.

கோல்ட்ஷிமிட் (Goldschmidt) என்பவர் ஒரேமாதிரி வேதிவாய்பாடுள்ள படிகங்களின் கடினத்தன்மையை ஒப்பிடும்போது, இடைத்தூரம் அதிகரித்தால் கடினத்தன்மை குறைகிறது என்று கண்டறிந்தார்.

	Be S	Zn S	Cd S	Hg S	Cd Te
இடைத்தூரம் A°	2·10	2·22	2·52	2·53	2·8
மோஸ் கடினத்தன்மை	7·5	4	3·2	3	2·8

''ரெஹ்பைண்டர் விளைவு'' (Rehbinder - 1951) என்பது, சில உலோகங்களை ஒலீயிக் அமிலம் (Oleic acid) அல்லது உருகிய பாரஃபின் அல்லது ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கி நீர்மங்களில் நனைத்து, பிறகு கடினத்தன்மையைச் சோதித்தால், அது குறைந்திருப்பதாகக் காணப்படுவதை, உணர்த்துவதாகும். இஃது உலோகத்தின் மேலுள்ள ஆக்சைடு ஏடுவை நீக்குவதாலிருக்கலாம். இதுபோலவே கண்ணாடியை டர்பன்டைனில் (Turpentine) நனைத்தால் பிறகு துளை போடுவதோ அராவுவதோ (file) சுலபமாகும். இதிலிருந்து கடினத்தன்மைக்கு முக்கிய காரணங்களுள் ஒன்று புறப்பரப்பிலுள்ள அணுத்தளத்தின் எதிர்ப்பேயாகும் எனத் தெரிகிறது. (Mehl and Mair J. A. C. S. [1928, 5055)

புறப்பரப்பு ஆற்றல் (Surface Energy)

வெற்றிடத்திலி (Vacuum)ருந்தாலும், வாயு அல்லது நீர்மத்துனுடனிருந்தாலும், திடப்பொருளின் புறப்பரப்புக்கு ஆற்றலுண்டு. ஆகையால், படிகத்தின் புறப்பரப்படுக்கின் (layer) அடர்த்தி உள் அடர்த்தியைவிடக் குறைவாக இருத்தல் வேண்டும். புறப்பரப்பு

ஆற்றல் என்பது படிகக் கூட்டமைப்புத் தளத் (lattice plane)தின் வழியே படிகத்தைப் பாதியாக வெட்டி ஒரு பாதியை மற்ருெரு பாதியின் வசீகரச் செயலுக்கு அப்பால் முடிவில்லா தூரத்திற்கு (Infinite) நகர்த்தப் பயன்படும் ஆற்றலாகும்.

சில்வர் ஏடைச் சூடுபடுத்திஞல் உருகுநிலேக்குச் சற்று முன்பு சுருங்கிப் பொடியாகிறது. இதிலிருந்து திடநிலேயின் புறப்பரப்பு ஆற்றல் நீர்மங்களேவிட அதிகமெனத் தெரிகிறது. தங்க ஏடு (Gold leaf) முதலில் பச்சை ஒளியை வெளிவிடுகிறது (transmits). 550°C-க்குச் சூடுபடுத்திஞல் ஒளிப்புகும் பண்பைப் பெற்று வெள்ளே ஒளியை வெளிச் செலுத்துகிறது. இஃது அணுக்கள் திரண்டு இடை வெளி ஏற்படுத்துவதாலாகும். இவை யாவும் திடப்பொருளுக்குப் புறப்பரப்பு ஆற்றலுண்டு என்பதனே விளக்கிஞலும், அவ்வாற்றலேச் சுலபமாகக் கடினத்தன்மையிலிருந்தோ, நுண்துளே மலிந்த திடப் பொருளின் வழியே ஏற்படும் நீர்மங்கள் ஏற்றத்தின் அளவிலிருந்தோ கண்டுபிடிக்க முடியவில்லே.

கடினமாகவுள்ள திடப்பொருள்களுக்குப் புறப்பரப்பு ஆற்றல் அதிகம். ஏனெனில் கடினத்தன்மையும் புறப்பரப்பு ஆற்றலும் மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள விசைகளுக்கு நேர்விகிதத்திலிருக் கின்றன. கண்ணுடியின் புறப்பரப்பு ஆற்றலே (σ)யங் குணகத்தில் இருந்து பெற டெய்லர் (Taylor) என்ற விஞ்ஞானி கீழுள்ள சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திஞர்.

$$2\sigma = E\, l_0$$

E - யங் குணகம்

l_0 - சீராக உடையும்போது (Fracture) நிலேமாறும் நீட்சி (Critical elongation)

1950ஆம் ஆண்டில் பெய்லி, வாட்கின்ஸ் என்பவர்கள் டின், காப்பர் முதலியவைகளின் புறப்பரப்பு ஆற்றலே, அவைகளின் சுய வெப்பத் (Specific heat)தின் அளவைகளிலிருந்து கணக்கிட்டனர்.

திடப்பொருள்களின் பாகுநிலே (Viscosity)

திடப்பொருள்களில் உராய்வு (Friction) இருக்கிறது. வெற் றிடத்தில் உலோகக் கம்பியிஞல் தொங்கவிடப்பட்டுள்ள அகலின் (disc) அலேவு குறைவதிலிருந்தும், நுண் குழாயின் ஊடேயாவது, துவாரமுள்ள தகட்டின் வழியேயாவது பொருளேப் புகுத்தியும், பாகுநிலே அளக்கப்படுகிறது. காப்பருக்குப் பாகுநிலே 10^6, கண்ணுடிக்கு 10^{11}, ஐஸ் 10^{12}, எஃகு 10^{18} செ. கி. வி. அலகு (C. G. S. Unit). சாதாரண வெப்பநிலேயில் பாகுநிலேயோட்டம் (Viscous flow) குறைவு. உருகுநிலேக்கு அருகாமையில் உலோகத்

திற்குப் பாகுநிலையோட்டம் உண்டு. முறிவுப் புள்ளி (Breaking point)க்கு முன் பாகுநிலையோட்டமுள்ள பொருள்களை, பாகுநிலை யுள்ள கம்பியாக நீட்டக்கூடிய (ductile) பொருளெனக் கூறு கிறோம். அவ்வாறில்லாதவைகள் நொறுங்கும் இயல்புடையவை (brittle) யாகும். கண்ணாடி போன்ற பொருள் சிறிது இழுத்தால் மீட்சியுறும். அதிகமாக இழுத்தால் நொறுங்குமியல்புடையதாகி விடும். தகைவால் (Stress) நிலையான உருவமாற்றம் அடையும் பொருள் பிளாஸ்டிக் என அழைக்கப்படுகிறது. கண்ணாடியின் பாகுநிலைக்கும் தனி வெப்பநிலைக்குமுள்ள சம்பந்தத்தை வாடர்டன் (Waterten, 1932) என்பவர் கீழ்க்கண்ட சமநிலையால் உணர்த்தினர்.

$$ln\ \eta = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2}$$

T - தனி வெப்பநிலை

A, B, C - மாறிலிகள்

η - பாகுநிலை

திடப்பொருளின் சுய வெப்பம் (Specific heat of solid)

வெப்ப இயக்க இயலின்படி

$$C_p - C_v = -T\left(\frac{dp}{dv}\right)_T \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_P^2$$

C_p - அழுத்த மாரு நிலையில் மோலார் வெப்ப எண்

C_v - கனஅளவு மாரு நிலையில் மோலார் வெப்ப எண்

நெர்ன்ஸ்ட்டும், லிண்டமனும் (Nernst and Lindemann) கீழுள்ள அனுபவரீதியான (empirical) வாய்பாடைப் பயன்படுத்தினர்.

$$C_p - C_v = A\ C_p^2\ T$$

A - மாறிலி

T - தனி வெப்பநிலை

வாயுக்களைவிட திடப்பொருளில் $(C_p - C_v)$ மிகக் குறைந்த மதிப்பை யுடையது. வாயுக்களில் $(C_p - C_v)$ யானது வாயு மண்டல அழுத்தத்தை எதிர்த்து விரிவடைய வேண்டிய வெளி வேலைக்குச் சமம்.

திடப்பொருளின் சுய வெப்பத்தைக் கணக்கிட, குவாண்டம் கொள்கையைப் பயன்படுத்தி, அநேக சமன்பாடுகள் (ஐன்ஸ்டீன், டிபை முதலியன) உள. இவைகள் யாவும் C_v-யைத்தான் கொடுக்கும். C_p வேண்டுமானல் மேலே கொடுக்கப்பட்டது போன்ற $(C_p - C_v)$ சமன்பாட்டில் ஈடு செய்துதான் கிடைக்கப்பெற

வேண்டும். ஆனால், சோதனை வாயிலாகச் சுலபமாகப் பெறுவது C_p-யைத்தான்.

திடநிலையில் அணுக்களும் அயனிகளும் தனி சூன்ய வெப்ப நிலையி (Absolute Zero)லும்கூட நகராமலில்லை; சமநிலைப் புள்ளியினைக்கொண்ட அதிர்வைக் (Vibrate) கொடுத்துக்கொண்டேயிருக்கின்றன. வெப்பநிலை அதிகரித்தால் அதிர்வின் வீச்சு (Amplitude) அதிகமாகிறது. இதனால் சராசரி இயக்க ஆற்றலும் (Kinetic energy), நிலை ஆற்றலும் (potential energy) அதிகரிக்கின்றன. வெப்பநிலை அதிகரிப்பால் ஏற்படும் அதிர்வு ஆற்றலின் அதிகரிப்பே திடநிலையின் வெப்பக் கொள்ளளவை (heat capacity) நிர்ணயிக்கிறது.

டுலாங்-பெடிட் விதி (Law of Dulong and Petit)

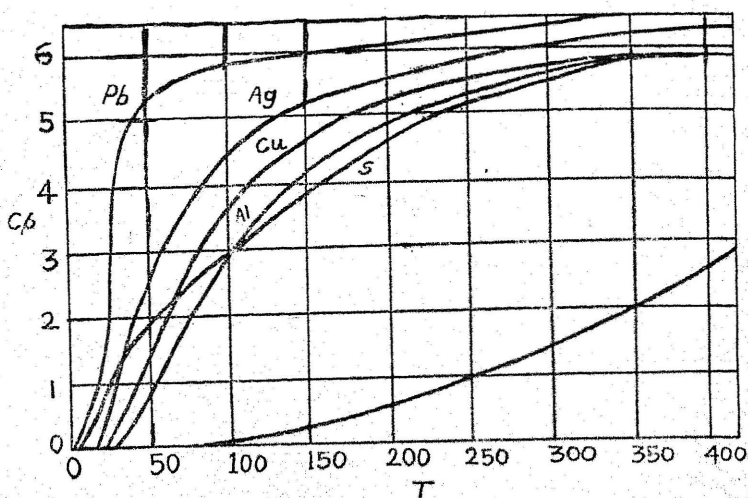
தனிமத்தின் அணு எடை எண் (Atomic weight) ஐயும் அதன் சுய வெப்பத்தையும் பெருக்கினால் ஒரு மாறிலி கிடைக்கிறது என்பது மேற்கண்ட விதியாகும். இந்தப் பெருக்கத்தை (product) அணு வெப்பக் கொள்ளளவு (Atomic heat capacity) எனலாம். இவ்விதி சற்றேறக்குறைய கீழ்ப்படிவதைக் கீழ்க்கண்ட அட்டவணையில் காணலாம்.

தனிமம்	அணு எடை எண்	சுய வெப்பம்	அறை வெப்பநிலையில் அணுவெப்பக் கொள்ளளவு
Al	27	0·21	5·7
Fe	56	0·11	6·2
Ta	181	0·033	5·9
Hg	200	0·033	6·6
Zn	65·38	0·0944	6·17
Au	197·2	0·0316	6·23

Be, B, C, Si போன்ற தனிமங்களின் அணுவெப்பக் கொள்ளளவு அறைவெப்பநிலையில் முறையே 3·5, 2·5, 1·35, 4·7 காலரி/டிகிரி ஆகும். இந்த அணு வெப்பக் கொள்ளளவு (அணுவெப்பம்) வெப்ப நிலை அதிகரித்தால் அதிகரிக்கவல்லது.

	தனிமம்	—250°C Cp	20°C Cp	200°C Cp	800°C Cp கலோரி/டிகிரி
1	Al	0·066	5·81	6·41	—
2	Fe	0·98	5·88	6·9	—
3	Zn	1·25	6·05	7·2	—
4	Cu	0·0396	5·79	6·26	8·0
5	Be	—	3·6	4·93	—
6	B	—	2·6	4·33	—
7	வைடமண்டு	0·000	1·45	3·60	5·44
8	Si	0·77	4·75	5·65	—

முற்றிலும் மாறுபட்ட மதிப்பை வெவ்வேறு வெப்பநிலையில் கொடுப்பதால் தனிமங்களின் அணுவெப்பம் (Atomic Heat) டூலாங்-பெடிட் விதிப்படி மாறிலியல்ல என்பது தெளிவாகிறது. எல்லாத் தனிமங்களும் குறைவெப்பநிலையில் குறை அணுவெப்பத்தையும்,



படம் 1.5
தனிமங்களின் அணுவெப்பமும், வெப்பநிலையும்

அதிக வெப்பநிலையில் அதிக அணுவெப்பத்தையும் கொடுக்கின்றன (படம் 1—5ல் காண்க). தனிசூன்ய வெப்பநிலையை அடையும் பொழுது சுயவெப்பமும் அணுவெப்பமும் பூஜ்ய மதிப்பைப் பெறுகின்றன. இருப்பினும் உயர்வெப்பநிலையில் அணுவெப்பத்தின் மதிப்பு 6 காலரி/டிக்ரியை அடைந்தவுடன் எல்லாத் தனிமங்களும் மாறுமலிருக்க எத்தனிக்கின்றன என்பது வரைபடத்திலிருந்து வெளிப்படை. அந்த மதிப்பில் வரைகோடுகள் யாவும் கிடைமட்டமாக இருப்பதைக் காண்க. ஆறு காலரி என்பது அறிமுறை (Theory) ப்படி சரியானதே.

அணுவெப்பமும் ஆற்றல் சமப்பங்கீடும் (Atomic heat and equipartition of energy)

திடப்பொருள்கள், முக்கியமாகத் தனிமத்திடப்பொருள்கள், அணு அலகைக்கொண்ட புறவெளிக் கூடு அமைப்பை (Space lattice) க் கொண்டவை. ஒவ்வோர் அணுவும் சுயேச்சையாக அதிர்வைக் கொடுக்கவல்லது. ஒரு கிராம் அணு (Gram atom) 3N சீரிசை அலையியற்றி (Harmonic Oscillator) களைப் பெற்றதெனக் கருதலாம். ஏனெனில் N என்பது அவோகேட்ரோ எண், ஒவ்வோர் அணுவும் 3 திசையில் அதிர்வைக் கொடுக்கவல்லது. ஒவ்வோர் அலையும் ஆற்றல் சமப்பங்கீடு விதியின்படி kT (k—போல்ட்ச்மன் மாறிலி, T-தனிவெப்பநிலை) ஆற்றலைக் கொடுக்கும்.

ஒரு கிராம் அணுவின் மொத்த ஆற்றல்

$$E = 3\ NkT = 3\ RT$$

$$Nk = R \text{ (வாயு மாறிலி)}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3R = 5{\cdot}96 \text{ காலரி/டிக்ரி}$$

திடப்பொருளின் இலட்சிய அணுவெப்பம் 5·96 காலரி/டிக்ரி என்ற மதிப்பைப் பெற்றதாக இருக்கவேண்டும். ஓரணுவுள்ள திடப் பொருளில், உலோகப் பொருள்கள், பெரும்பாலும் இம்மதிப்பை அறை வெப்பநிலையில் பெற்றிருக்கின்றன.

மோலார் வெப்பமும் கோப் விதியும் (Molar heat Capacity and Kopp's law)

அணுக்களாலானவை மூலக்கூறுகள். ஆகையால் எளிய சேர்மத்தில் மோலார் வெப்பமானது, அணுக்களின், அணு வெப்பத்தின் கூட்டுத்தொகையாக இருத்தல் வேண்டும். தனியான நிலையிலும், சேர்மத்திலிருக்கும் பொழுதும் அணு ஒரே வெப்பக் கொள்ளளவைக் கொண்டிருந்தால் அது சாத்தியமே. அவ்வாறிருந்தால் மோலார் வெப்பம் = 6n காலரி/டிக்ரி (n என்பது மூலக்கூறுவிலுள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கையாகும்.)

நடைமுறையில் வேதிப்பிணைப்பாலும், எலெக்ட்ரான், அணு சுழற்சியாலும் இம்மதிப்பு மாறுபடுகிறது. கோப் விதி கீழ்வருமாறு:

" திட சேர்மத்தின் மோலார் வெப்பக் கொள்ளளவு (heat capacity) அதிலுள்ள அணுக்கூறுகளின் அணுவெப்பத்தின் கூட்டுத் தொகையாகும் "

மோலார் வெப்பம் $= n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 + \ldots .$

n—மூலக்கூறுவினுள் ஒருதனிமத்தின் அணுக்களின் எண்ணிக்கை

a—அணுவெப்பம்

n_1, n_2, n_3, மூலக்கூறுவிலுள்ள வெவ்வேறு தனிம அணுக்களின் எண்ணிக்கை

பேரியம் குளோரைடுவின் ($Ba\ Cl_2$) மோலார் வெப்பம்

$= 6 + (2 \times 6) = 18$ காலரி/டிக்ரி

அறை வெப்பநிலையில் அணுவெப்பம் :—

பேரியம் (Ba) $= 6$ காலரி/டிக்ரி

கார்பன் (C) $= 1{\cdot}8$ காலரி/டிக்ரி

ஆக்ஸிஜன் (O) $= 4$ காலரி/டிக்ரி

பேரியம் கார்பனேட்டின் ($Ba\ Co_3$) மோலார் வெப்பம்

$= (1 \times 6) + (1 \times 1{\cdot}8) + (3 \times 4)$

$= 6 + 1{\cdot}8 + 12 = 19{\cdot}8$ காலரி/டிக்ரி

சோதனை வாயிலாக

அதே வெப்பநிலையில் $Ba\ CO_3$ன் சுயவெப்பம் $= 0{\cdot}102$

மோலார் எடை எண் $= 196$

∴ மோலார் வெப்பம் $= 20{\cdot}0$ காலரி/டிக்ரி

காப்விதிப்படி கிடைத்த மதிப்பும் சோதனை வாயிலாக மூலக் கூறுவின் சுயவெப்பத்திலிருந்து கிடைத்த மதிப்பும் சற்றேறக்குறைய சரியாகவிருப்பதைக் காண்க. படிக நீருள்ள (Water of crystallisation) உப்புக்களின் மோலார் வெப்பத்தைக் கணக்கிடும்போது நீருக்கு 9·85 காலரி/மோல் என்று எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. இது பனிக் கட்டி (Ice) யின் மோலார் வெப்பமாகும். கோப்விதி கண்ணாடி களுக்கும், அநேக உலோகக்கலவை (alloy) களுக்கும், ரசக்கலவை (amalgam)க்கும் பொருந்தும். டின்-லெட் உலோகக்கலவையும், இரும்பு-ஆண்டிமனி உலோகக்கலவையும் விதிவிலக்கு.

கோப் விதியைப் பயன்படுத்தி 1858 ஆம் ஆண்டில் எஸ். கானிசாரோ (S. Cannizzaro) என்ற விஞ்ஞானி மெர்குரியின் அணு எடை எண் 200 என்று நிர்ணயித்தார். மெர்குரி குளோரைடு

$(Hg\ Cl_2)$ வின் சுயவெப்பம் (0·069). மெர்குரியின் அணுஎடை எண் 200 என்று வைத்துக்கொண்டால் $HgCl_2$ வின் மூலக்கூறெடை எண் 271 ஆகும். மோலார் வெப்பம் $= 0{\cdot}069 \times 271 = 18{\cdot}7$ காலரி/டிக்ரி. இது மூன்று அணுக்களுக்குவேண்டிய அணு வெப்பங்களின் கூட்டுத் தொகைக்குச் (3×6) சமம். $Hg\ Cl_2$ வில் மூன்று அணுக்கள்தான் உண்டு. ஆகையால் மெர்குரியின் அணு எடை எண் 200 என்பது சரியே.

சுயவெப்பமும் குவான்டம் கொள்கையும் (Quantum Theory of Specific Heats)

பழைய கொள்கையின்படி அணு வெப்பமானது கிராம் அணுவுக்கு 3R என்ற மதிப்பைக்கொண்டது. இம்மதிப்பு அக் கொள்கையின்படி வெப்ப நிலையுடன் சம்பந்தப்படாமலிருக்க வேண்டும். ஆனல், அணுக்களின் சுய வெப்பம் வெப்பநிலை மாறினல் மாறும் தன்மையது என்பதைச் சோதனை வாயிலாகக் கண்டறிந்தோம். இம்மாற்றம் இலேசான தனிமங்களில் அதிகமாகக் காணப்படுகிறது. குறைந்த வெப்பநிலையில் தனிமங்களின் அணு வெப்ப மதிப்பு 6 காலரி/டிக்ரி என்ற அளவுக்கும் மிகக் குறைவாக விருக்கிறது.

ஐன்ஸ்டீன் சமன்பாடு: ஐன்ஸ்டீன் 1907-ஆம் ஆண்டில் திடப்பொருள்களின் வெப்பக் கொள்ளளவைக் குவான்டம் கொள்கையின் உதவியால் வருவினர். பிளான்க் (Planck) அலைவியற்றி (oscillator) கொள்கையின்படி ஒரு நெடுக்கை அலைவியற்றி (linear oscillator)யின் சராசரி அலைவு ஆற்றல் பூஜ்யபுள்ளி ஆற்றலு (Zero point energy)க்குமேல் கீழ்க்கண்ட மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும்.

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\gamma}{\left(e^{\frac{h\gamma}{kT}} - 1\right)}$$

$\bar{\epsilon}$ - சராசரி அலைவு ஆற்றல்
k - போல்ட்ஸ்மன் மாறிலி
γ - அலைவியற்றியின் முக்கிய அதிர்வு எண்
T - தனி வெப்பநிலை
h - பிளான்க் மாறிலி (Planck's constant)

பிளான்க், இக்கொள்கையை, அதிர்வுள்ள எலெக்ட்ரானுக்காக வகுத்தார். இஃது அணுக்களுக்கும், அயனிகளுக்கும் பொருந்தும் என்பதைக் காட்டியவர்கள் ஐன்ஸ்டீனும், நெர்ன்ஸ்ட்டுமாவர். மூன்று திசையில் சுயேச்சை அதிர்வுடைய ஒரு துகள், மூன்று நெடுக்கை அதிர்வியற்றிகள் அதே அதிர்வுடன் ஒன்றுக்கொன்று

செங்கோணமுள்ள மூன்று திசைகளில் தனித்தனியே இயங்குவதற்குச் சமமாகும். ஒரு கிராம் அணுவில் N அணுக்கள் உள. ஆகையால், ஒரு கிராம் அணுவின் மொத்த ஆற்றல் (E).

$$E = 3N \frac{h\gamma}{\left(e^{\frac{h\gamma}{kT}} - 1\right)}$$

N-அவோகேட்ரோ எண்
R-Nk

கன அளவு மாரு நிலையில் அணு வெப்பம் $\Bigg\}$ $$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3Rh\gamma/k}{e^{\frac{h\gamma}{kT}} - 1}\right)$$

$$= 3R\frac{h\gamma}{k} \cdot \frac{\partial\left(e^{\frac{h\gamma}{kT}} - 1\right)^{-1}}{\partial T}$$

$$= 3R\frac{h\gamma}{k} \times \frac{h\gamma}{kT^2} e^{\frac{h\gamma}{kT}}\left(e^{\frac{h\gamma}{kT}} - 1\right)^{-2}$$

$$= 3R\left(\frac{h\gamma}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{h\gamma}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\gamma}{kT}} - 1\right)^2}$$

இதுவே ஐன்ஸ்டீன் சமன்பாடாகும்.

$\frac{\partial\left(e^{\frac{h\gamma}{kT}} - 1\right)^{-1}}{\partial T}$ என்பது கீழே தனியாக வருவப்பட்டிருப்பதைக் காண்க :—

$e^{\frac{h\gamma}{kT}} - 1 = x$ என்று கொள்க

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right) x^{-1} = -x^{-2}\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)$$

$$\frac{\partial x}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left(e^{\frac{h\gamma}{kT}} - 1\right)$$

$$= \frac{\partial\left(e^{\frac{h\gamma}{kT}}\right)}{\partial T}$$

$$= e^{h\gamma/kT}\left(-\frac{h\gamma}{kT^2}\right)$$

$$-x^{-2} = -(e^{h\gamma/kT} - 1)^{-2}$$

$$\therefore \frac{\partial\left(e^{\frac{h\gamma}{kT}} - 1\right)^{-1}}{\partial T} = \frac{h\gamma}{kT^2} e^{h\gamma/kT}(e^{h\gamma/kT} - 1)^{-2}$$

இச்சமன்பாட்டின்படி வெப்பநிலை மிக அதிகமாக இருப்பின் C_v-யானது 3R மதிப்பை அடைகிறது; வெப்பநிலை குறைவாக விருப்பின் C_v-யின் மதிப்பு பூஜ்யத்தை அடைகிறது.

இந்தச் சமன்பாட்டில் மாறக்கூடியது 'γ' (அதிர்வு எண்)யும், Tயும்தான். டயமண்ட் போன்ற தனிமங்களில் அணுக்கள் மிக வலிமையாகப் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. ஆகையால், அதிர் வெண் γ-ன் மதிப்பு அதிகம். ஆகையால், C_v-யானது, 3R மதிப்பையடைய Tயை அதிகரிக்க வேண்டும். சாதாரண வெப்ப நிலையில், இத்தனிமங்களின் C_v-யின் மதிப்பு, மிகக் குறைவாக விருக்கிறது.

குறை வெப்பநிலையை அடையும்பொழுது ஐன்ஸ்டீன் சமன் பாட்டால் கணக்கிடப்பட்ட C_v மதிப்பு விரைவில் குறைகிறது. சோதனை வாயிலாகக் குறைவதைவிட அதிக விரைவில் குறைகிறது. ஆகையால் இச்சமன்பாடு மிகத் திருப்திகரமாக இல்லை.

1911-ஆம் ஆண்டில் டபிள்யூ. நெர்ன்ஸ்ட் (W. Nernst), எஃப். எ. லிண்டமன் (F. A. Lindemann) என்பவர்கள் ஓர் அனுபவ சமன்பாட்டைக் (Empirical equation) கொடுத்தனர். இந்தச் சமன்பாடு அதிர்வு எண் $\frac{\gamma}{2}$ ஆகவும், 2γ ஆகவும் மாறக் கூடியதென்பதை அடிப்படையாகக் கொண்டது. இந்தச் சமன் பாடு வாயிலாகக் கிடைத்த C_v மதிப்பு, சோதனை மதிப்புக்கொத் திருந்தது. இதன்பிறகு பி. டிபை (P. Debye) என்பவர் 1912-ஆம் ஆண்டில் கணிதமுறையில் மற்றொரு சமன்பாட்டை வருவினார்.

டிபை சமன்பாடு (Debye Equation)

திடப்பொருளிலுள்ள அணு அமைப்பைப் புறக்கணித்துவிட்டு டிபை திடப்பொருளைத் தொடர்ச்சிப் பொருளாகக் (Continuum) கருதினார். இதன்படி நிலை மீள் அலை (Stationary elastic wave) களில் வெப்பம் இடம் பெற்றிருக்கிறது. அவ்வலைகளின் அதிர்வு எண் γ_m என்ற மேல்மட்ட (maximum) அளவையுடையதாகும். γவின் மதிப்பு மாறக்கூடியது. ஐன்ஸ்டீன் சமன்பாட்டில் γ என்பது அணுவின் சிறப்பியல் (Characteristic) அதிர்வெண்ணாகும்.

மீள்தன்மையுள்ள திடப்பொருளில் நெட்டலைவு (longitudinal vibration)ம், குறுக்கலைவு (Transverse vibration)ம் உண்டு. இவ் விரண்டின் திசை வேகங்களும் வேறுகும். குறுக்கலைவின் எண், நெட்டலைவின் எண்ணைக் காட்டிலும் இரு மடங்காகும்.

V என்ற கனஅளவில் γ என்ற அதிர்வெண்ணையுடைய அலையில் நெட்டலையின் மொத்த எண், ரலே-ஜீன்ஸ் சமன் பாட்டின்படி (Rayleigh-Jeans equation)

$$d\,Z_l = 4\,\pi\,v\,\frac{\gamma^2\,d\,\gamma}{C_l^3}$$

குறுக்கலையின் மொத்த எண் (Number of Transverse vibration)

$$d\,Z_t = 8\,\pi\,v\,\frac{\gamma^2\,d\,\gamma}{C_t^3}$$

C —சராசரி வேகம்

C_l—நெட்டலைவு திசை வேகம்

C_t—குறுக்கலைவு திசை வேகம்

γ—அதிர்வெண்

மொத்த அலைவு எண்கள்

$$d\,Z = 4\,\pi\,v\,\gamma^2\,d\,\gamma\left(\frac{1}{C_l^3}+\frac{2}{C_t^3}\right)$$

$$= \frac{12\,\pi\,v\,\gamma^2\,\partial\,\gamma}{C^3}$$

$$\frac{3}{C^3} = \frac{1}{C_l^3}+\frac{2}{C_t^3}$$

A என்ற மாறிலியை $\frac{12\,\pi\,v}{C^3}$ க்குப்பதிலாகப் பயன்படுத்தினால்

மொத்த அலைவு எண் $d\,Z = A\,\gamma^2\,d\gamma$ —(1)

An மதிப்பைக் கீழ்க்கண்டவாறு பெறலாம் :—

ஆற்றல் சமப்பங்கீட்டுக் கொள்கையின்படி ஒவ்வோர் அலைவின் ஆற்றலும் kTக்குச் சமம். ஒரு மோலில் மொத்த அலைவு $A\gamma^2\,d\gamma$ என்று எடுத்துக்கொண்டால், kT யை $(A\gamma^2\,d\gamma)$ ஆல் பெருக்கிக் கிடைப்பது மோலின் மொத்த ஆற்றலாகும்.

$$E = kT\,(A\gamma^2\,d\gamma)$$

$$= \frac{RT}{N}\,.\,A\gamma^2\,d\gamma\left(\because\ kT = \frac{RT}{N}\right)$$

$$= 3RT$$

$$\therefore\ A\gamma^2\,d\gamma = 3N$$

γ வானது பூஜ்யத்திலிருந்து γm என்ற மேல்மட்ட அதிர்வு எண் வரையில் மாறும் தன்மையது.

$$3\,N = \int_{O}^{\gamma_m} A\,\gamma^2\,d\gamma$$

$$= \frac{A\,\gamma^3_m}{3}$$

$$\therefore A = \frac{9\,N}{\gamma^3_m} \qquad — \quad (2)$$

Aயின் மதிப்பு மேலே கூறப்பட்ட பழைய கொள்கையின்படி பெற்ற பிறகு சமன்பாடு (1)ல் புகுத்தினுல் மோலின் மொத்த அலைவு எண்

$$dZ = \frac{9\,N}{\gamma m^3}\,\gamma^2\,d\gamma \qquad — \quad \ldots \quad \ldots \quad (3)$$

குவாண்டம் கொள்கையின்படி ஒவ்வொரு அலைவின் சராசரி ஆற்றல்,

$$\epsilon = \frac{h\gamma}{e^{\,h\gamma/kT}-1} + \frac{1}{2}\,h\gamma$$

$\frac{1}{2}$ hγ என்பது பூஜ்ய புள்ளி ஆற்றல் (Zero point Energy) ஆகும். இதை விட்டுவிட்டால்

$\epsilon = \frac{h\gamma}{e^{\,h\gamma/kT}-1}$; ஒரு மோலின் மொத்த அலைவாகிய (3) ஐ இத்துடன் பெருக்கித் தொகை கண்டால் மொத்த ஆற்றல் கிடைக்கும்.

$$E = \frac{9\,N}{\gamma^3_m}\int_{O}^{\gamma_m}\frac{h\gamma}{e^{\,h\gamma/kT}-1}\,\gamma^2\,d\gamma$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v$$

$$= \frac{9}{\gamma^3_m}\int_{O}^{\gamma_m}\gamma^2\,d\gamma\,\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{Nh\gamma}{[e^{\,h\gamma/kT}-1]}\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{Nh\gamma}{e^{\,h\gamma/kT}-1}\right) = R\left(\cdot\frac{h\gamma}{kT}\right)^2\,\frac{e^{\,h\gamma/kT}}{(e^{\,h\gamma/kT}-1)^2}$$

ஐன்ஸ்டீன் சமன்பாட்டைப் பார்க்கவும்.

$$\therefore C_v = \frac{9\,R}{\gamma^3_m} \int_O^{\gamma_m} \frac{e^{h\gamma/kT}}{(e^{h\gamma/kT} - 1)^2} \left(\frac{h\gamma}{kT}\right)^2 \gamma^2\, d\gamma$$

இதுவே டிபை சமன்பாடாகும்.

$\frac{h\gamma}{k}$ என்பது வெப்பநிலையின் பரிமாணத்தை (Dimension) யுடையது. ஆகையால் $\frac{h\gamma_m}{k}$ என்பது ஒவ்வொரு பொருளின் சிறப்பியல் வெப்பநிலை (Characteristic temperature) யாகும். இது θ என்ற குறியால் குறிப்பிடப்படுகிறது. $\frac{h\gamma}{kT}$ பரிமாணமற்றதால் அதை x என்று சமன்பாட்டில் குறிக்கலாம்.

$$C_v = 3\,R \left[\frac{12\,T^3}{\theta^3} \int_O^{\theta/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} - \frac{3\,\theta/T}{(e^{\theta/T} - 1)}\right]$$

மிகக்குறைந்த வெப்பநிலையில் $\frac{\theta}{T}$ ன் மதிப்பு மிக அதிகம். இதை முடிவிலி என்று வைத்துக்கொண்டால் டிபை சமன் பாட்டின்படி

$$C_v = \frac{12}{5}\,\pi^4\,R\left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

$$= 464{\cdot}4\left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

$$= \alpha\,T^3$$

α — மாறிலி

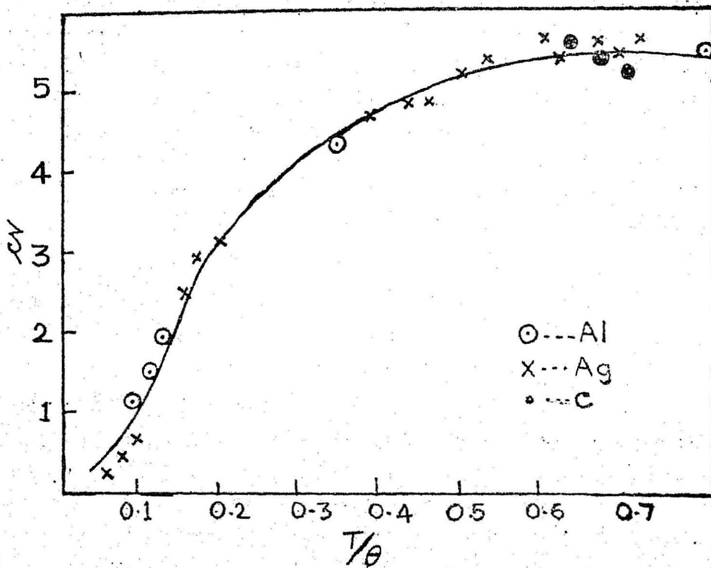
[ஒவ்வொரு தனிமத்திற்கும் தனி மாறிலி உண்டு]

மிக அதிக வெப்பநிலையில் x ம் $\frac{\theta}{T}$ யும் மிகக்குறைந்த மதிப்பைப் பெறுகின்றன. C_v ன் மதிப்பும் 3R க்குச் சமமாகிவிடுகிறது. **டிபையின் T^3 விதி:** திடப்பொருளின் சுயவெப்பம் மிகக்குறைந்த வெப்பநிலையில் தனிவெப்பநிலையின் மூன்றடுக்குக்கு (Cube) நேர் விதப் பொருத்தத்திலிருக்கிறது.

கார உலோகங்களின் சுயவெப்பம் மிக அதிக மதிப்பை யுடையது. இதை ஐன்ஸ்டீன் சமன்பாட்டாலும் விளக்க முடிய

வில்லை; டிபை சமன்பாட்டாலும் விளக்கமுடியவில்லை. ஒரு வேளை எலெக்ட்ரான்களும் சுயவெப்பத்தில் பங்கு கொள்வதால் மதிப்பு அதிகமாகவிருக்கலாம்.

சிறப்பியல் வெப்பநிலை θ யை, தனிக்கனசதுர படிகங்களின் (Single Cubic Crystals) மீட்சி மாறிலி (Elastic Constant) யிலிருந்தும் கணக்கிடலாம். இதைச் சுயவெப்பத்திலிருந்து கணக்கிட்டப்பட்ட θவுடன் ஒப்பிட்டுப்பார்த்ததில் நல்ல ஒற்றுமை காணப்படுகிறது. கன சதுரமல்லாத படிகங்களையுடைய Zn, Cd, Hg போன்ற தனிமங்களில் ஒற்றுமையில்லை.



படம் 1.6

	Cu	Ag	Au
தனிப்படிகத்தின் மீட்சி மாறிலியிலிருந்து θ	342	212	158
டிபை சமன்பாட்டிலிருந்து θ	320	215	170

எல்லா ஒற்றை அணுத்தனிமங்களுக்கும் C_v என்பது $\frac{T}{\theta}$ வின் சார்பினை (function) யுடையது எனலாம்.

$$C_v = f\left(\frac{T}{\theta}\right)$$

θ — தனிமத்திற்குத் தகுந்தவாறு மாறுமியல்புடையது என்பது அறிந்ததே.

அதாவது C_v யையும் $\frac{T}{\theta}$ வையும் வைத்து வரைகோடு வரைந்தால் அவ் வரைகோடு எல்லாத்தனிமங்களுக்கும் பொருந்தும் என்பதாகும். இம்மாதிரி வரைபடத்தின் உதவியால் வெப்பக் கொள்ளளவைப் பல வெப்பநிலையில் கணக்கிடலாம்.

டிபையின் சமன்பாடு திசையொப்பு பண்பினை (isotropic) யுடைய படிகத்திற்குத்தான் பொருந்தும் (அதாவது பெரும்பாலும் கனசதுர வடிவமுடையவைகள்). Zn தனிமம் அறுகோணபடிகத்தில் (hexagonal crystal) படிந்தாலும் டிபை சமன்பாடு அதற்குப் பொருந்தும். ஜி. என். லூயி (G. N. Lewis), ஜி. ஈ. ஜிப்சன் (G. E. Gibson) என்ற இருவரும் மேலுள்ள சமன்பாட்டைக் கீழுள்ளவாறு மாற்றினர். இது சில தனிமங்களுக்கும் ஒரு சில சேர்மங்களுக்கும் பொருந்தும்.

$$C_v = f\left(\frac{T}{\theta}\right)^n$$

f - டிபை சார்பு (function)
n - ஒன்றிற்கும் சிறியது.
தனிமத்திற்குத் தகுந்தவாறு மாறும்.

மேலுள்ள அனுபவத்தால் பெறப்பட்ட சமன்பாட்டைத் தவிர டபிள்யூ. நெர்ன்ஸ்ட் (W. Nernst - 1914) என்பவர் புது அனுபவ ரீதியான (empirical) சமன்பாட்டைத் தந்தார். இஃது இரு கூறுடைய சேர்மங்களுக்காக வகுத்தது. இதில் டிபை சார்பான (Debye function) f_D-யும் ஐன்ஸ்டீன் சார்பான f_E-யும் இருக்கின்றன. இவைகளின் பாகுபாடு படுத்தப்பட்ட கூட்டுத் தொகை C_v-யாகும்.

$$C_v = a\, f_E\left(\frac{T}{\theta_1}\right) + b\, f_D\left(\frac{T}{\theta_2}\right)$$

θ_1, θ_2 கொடுக்கப்பட்ட சேர்மத்தின் மாறிலிகள்.

சுய வெப்பத்தைப்பற்றிய மற்றக் கொள்கைகள்

டிபை கொள்கையில் அணுக்களின் சமநிலையிலுள்ள வெப்ப அலைவுகள் கணக்கில் எடுத்துக்கொள்ளப்பட்டிருக்கின்றன. மூலக் கூறு படிக அமைப்புகளில் சமநிலையிலுள்ள மூலக்கூறுவின் வெப்ப

அலைவுகள் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகின்றன. மூலக்கூறுகளின் அலைவுகளை எடுத்துக்கொள்ளும்பொழுது அவைகளிலுள்ள அணுக்களின் அலைவுகளையும், அவைகளின் ஆற்றல்களையும் எடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். ஆனால் டிபை கொள்கை - மூலக்கூறுகளின் சுழற்சி (rotation), உலோகத்தின் கடத்துத்திறனைக் கொடுக்கும் எலெக்ட்ரான்களின் ஆற்றல், வெவ்வேறு ஆற்றல் அடுக்குகளில் வெப்பநிலை மாற்றத்தினால் கொண்டுபோகப்பட்டிருக்கும் அணுக்களின் அதிக ஆற்றல்,—முதலியவைகளைக் கணக்கில் எடுத்துக் கொள்ளவில்லை. இதற்குப் பதிலாக சுலபமாக்கப்பட்ட புனைவு (assumption)களால் திடப்பொருளை ஒரு தொடர்ச்சிப் பொருளாகக் கொண்டு, குவாண்டம் விளைவின் மூலமாக ஒரே மேல்மட்ட அதிர்வு எண் γ_m என்பது மாத்திரம் சமன்பாட்டில் புகுத்தப்பட்டிருக்கிறது. இதன் காரணமாக டயமண்ட்டானது டிபை சமன்பாட்டின்படி உயர் வெப்பநிலையில் மிகக் குறைந்த வெப்ப எண் மதிப்பையும், குறைந்த வெப்பநிலையில் மிக அதிக வெப்ப எண் மதிப்பையும் தருகிறது.

பார்ன் (Barn) என்பவரும், வான்கார்மன் (Vonkarman) என்பவரும் தங்களது புது அணு வெப்பக் கொள்கையை, திடப் பொருளின் அணுக்கூட்டமைப்பின் அலைவை அடிப்படையாகக் கொண்டு விளக்கினர். இவர்களால் அணுக்களின் தனி அதிர்வு எண் கொண்ட அலைவுகள் கைவிடப்பட்டன. இக்கொள்கையின் வாயிலாகக் கிடைக்கப்பெற்ற சமன்பாடு சோதனையின் வாயிலாகக் கிடைக்கப்பெற்ற வெப்ப எண் மதிப்பைச் சாதாரண வெப்பநிலையில் கொடுக்கிறது. ஆனால், மிகக் குறைந்த வெப்பநிலையில் டிபை T^3 சமன்பாட்டையே இது வந்தடைகிறது. ஆகையால், குறைந்த வெப்பநிலையில் டிபை சமன்பாட்டின் குறைபாடுகள் யாவும் பார்ன்—வான்கார்மன் சமன்பாடுக்கும் பொருந்தும். கிளாசியஸ், ஹில்லர் முதலானோர் (Z. Phys. chem - 1930, **8B**, 427) மிகக்குறைந்த வெப்ப நிலையில் டிபையின் T^3 விதி எல்லாப் பொருள்களுக்கும் பொருந்தும். சாதாரண வெப்பநிலையில் டிபை சமன்பாட்டிற்கு ஒத்து நடக்காத பொருள்களுக்கும் பொருந்தும் என்று விளக்கினர். மிகக் குறைந்த அதிர்வு எண்ணைக்கொண்ட அலைவுகளின் அலை நீளம் அதிகம். இந்த அலை நீளம் அணுக்களுக்கு இடையேயுள்ள இடை தூரத்தினைவிட அதிகமாக இருப்பதால் திடப்பொருளைத் தொடர்ச்சிப் பொருளாக, டிபையின் புனைவுக்கு ஒப்ப எடுத்துக் கொள்ளவேண்டியதாகிறது.

சர் சி. வி. ராமன் (Sir C. V. Raman) 1941-ஆம் ஆண்டில் (Proc. Indian Acad. 1941, **14A**, 459) ஒரு புது சுய வெப்பக் கொள்கையை வெளியிட்டார். இது மற்றக் கொள்கையினும் மாறு

பட்டது. இது வரையறுக்கப்பட்ட, குறிப்பிட்ட சமன்பாடுகளைக் கொடுப்பதால் இதனால் வருவிய மதிப்பையும், சோதனையால் கிடைக்கப்பெற்ற மதிப்பையும் ஒப்பிட்டுப் பார்க்க ஏதுவாகிறது. இதில் திடப்பொருளை முப்பரிமாண கூட்டமைப்பாகக் கொண்டே சமன்பாடுகள் கணக்கிடப்பட்டுள்ளன. மற்ற கொள்கைகளிலிருப் பதுபோல் புனைவுகள் (assumptions) குறைவு. அணுக்களின் அதிர்வுகள், இக்கொள்கையில் இரண்டுவிதமாகப் பிரிக்கப்பட்டிருக் கின்றன :—அவை : (i) பேரளவில் (macroscopic) ஏற்படும் அலைவுகள். (ii) படிக அமைப்பைத் தழுவும் அலைவுகள். படிக அமைப்பைத் தழுவிய அலைவுகள் மேலும் இருவிதமாகப் பிரிக்கப் பட்டுள்ளன. அவை (a) கூடு அமைப்பின் அலைவுகள் (b) கூடு அமைப்பிற்கு மேற்பட்ட (super lattice) அலைவுகள் என்பன. சுய வெப்பம் (specific heat) பெரும்பாலும் மேலே கொடுக்கப்பட்ட (ii) படிக அமைப்பைத் தழுவிய அலைவுகளைச் சார்ந்ததாகும். பேரளவு அலைவுகளால் ஏற்படும் வெப்ப ஆற்றல் புறக்கணிக்கக் கூடியது. இராமன் கொள்கையைப் பிளாக்மன் (Blackmann) என்பவரும், பார்ன் (Barn) என்பவரும் (Nature 1942, **150**, 55) ஒப்புக்கொள்ளவில்லை. இதைக் குறை கூறியிருக்கின்றனர்.

எலெக்ட்ரானின் சுய வெப்பம் (Electronic specific heat)

மிகக் குறைந்த வெப்பநிலையில் உலோகங்களின் சுய வெப்பம் T^3 மதிப்பைவிட அதிகமாக இருப்பதற்குக் காரணம் தனித்தியங்கும் எலெக்ட்ரான்களின் (free electrons) வெப்பக் கொள்ளளவேயாகும். டிபை சமன்பாட்டின் சுய வெப்ப மதிப்புக்கு முற்றிலும் மாறுபட்ட மதிப்பை, வித்தியமும், சோடியமும் கொடுக்கின்றன. தனி எலெக்ட்ரானின் வெப்பக் கொள்ளளவு தனி வெப்பநிலை T-க்கு நேர் விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கவேண்டும். வித்தியத்திற்கும், கிரேடின் (greytin)னிற்கும், மிகக் குறைந்த வெப்பநிலையிலிருந்து அறை வெப்ப நிலையை அடையும்பொழுது, θ-வின் மதிப்பு திடீரென அதிக மாகிறது. இதை ஷாட்கி விளைவு (Schottkey effect) என்று கூறுவர். இது குவாண்டம் தாவுதலால் (jump) ஏற்படுகிறதென விளக்கலாம். டயமண்ட், சிலிகன், ஜெர்மேனியம், டின் முதலியவை வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்பொழுது சுய வெப்பத்தின் திடீர் மாறுதலைக் கொடுக் கின்றன. ஷாட்கி விளைவால் ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்றம் புறச்சிவப்பு நிறமாலையில் ஏற்படுகிறது. இந்நிறமாலையின் அலைவு நீளம் 13·4 μ-வுக்குச் சமமாகும். சோதனையால் கிடைக்கப்பெற்றது 14·1 μ வாகும். சாமர்ஃபெல்ட் (Sommerfeld) என்ற விஞ்ஞானி ஃபெர்மி புள்ளியியலி (Statistics)ன்படி, வெப்பம் கடத்தும் எலெக்ட்ரான் களின் வெப்பக் கொள்ளளவைக் (கிலோ காலரி/மோல்) கீழுள்ள சமன்பாட்டால் கொடுத்தார்.

$$C = 3{\cdot}26 \times 10^{-5} \cdot q^{\frac{1}{3}} \left(\frac{A}{\int}\right)^{\frac{2}{3}} T$$

q—ஒவ்வோர் அணுவிலுமுள்ள கடத்தும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை

A—அணு எடைஎண்

$\int$—அடர்த்தி

T—தனி வெப்பநிலை

எலெக்ட்ரான்களின் சுய வெப்பமானது, அதிக வெப்பநிலையில் உலோகங்களின் சுய வெப்பத்தையும், குறைந்த வெப்பநிலையில் பாராகாந்த அருமண் (rare earth) உப்புப் படிகங்களின் சுய வெப்பத்தையும் பாதிக்கிறது. பாராகாந்த அருமண் உப்புப் படிகங்களில் எலெக்ட்ரான் சுய வெப்பமானது காந்த-வெப்ப (magneto-thermal) விளைவில் ஈடுபட்டுள்ளதெனத் தெரிகிறது. (Freed and Spedding Nature 1929, 123, 525).

ஷாட்கிவிளைவு (Schottky effect)

படிகநிலையிலுள்ள அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகள் இரண்டு ஆற்றல் மட்டங்களில் இருப்பதாக முதலில் கொள்ளப்படுகிறது. அவைகளின் ஆற்றல் வேறுபாடு ' Σ ' என்று வைத்துக்கொள்வோம். படிக உறுப்புக்கள், அணுவாஞலும் சரி, மூலக்கூறுவாஞலும் சரி, இரண்டு ஆற்றல் மட்டத்திஞள் ஒன்றை அடையலாம். உயர் ஆற்றல் மட்டத்திலுள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கையை N_2 என்றும், கீழ் ஆற்றல் மட்டத்திலுள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கையை N_1 என்றும் எடுத்துக்கொண்டால்

$$\frac{N_2}{N_1} = g\, e^{-\Sigma/kT}$$

g—இரு நிலைகளின் புள்ளியியல் குணகம் (Statistical weight).

திட ஆர்த்தோ-ஹைட்ரஜன் ஷாட்கி விளைவைக் கொடுக்கிறது. இதில் மூன்று ஆற்றல் மட்டங்கள் உள. ஒவ்வொரு ஆற்றல் மட்டத்திற்குமுள்ள வித்தியாசம் 7·5 கி.காலரி/மோல். 230°K வெப்பநிலையில் பல அமோனியா உப்புக்களின் விபரீத நடத்தைக்கு ஷாட்கி விளைவே காரணமாகும்.

சிலவாயுக்கள் திடநிலையிலிருக்கும்பொழுது அவைகளின் என்ட்ரோபி (entropy) யைச் சுயவெப்பத்திலிருந்து கணக்கிடலாம். இவ்வாறு கணக்கிடப்பட்ட என்ட்ரோபியின் மதிப்பு நெர்ன்ஸ்ட்டு வெப்பத் தேற்றத் (Nernst Heat Theorem) திலிருந்தும் வேறுபட்டுக்

காணப்படுகிறது. இவ்வேறுபாட்டை ஷாட்கிவிதியின் உதவியால் விளக்கலாம்.

திடநிலையில் சுழற்சி (Rotation in solid state)

வெப்பம் உட்கொள்ளுவதால் சில சமயம் படிகங்களுடைய உருவமானது மாற்றமடைகிறது. படிகத்தின் கூட்டமைப்பிலுள்ள, அணுக்களோ, மூலக்கூறுகளோ, அயனிகளோ, சுயேச்சையாகக் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் சுழல்வதால்தான் இம்மாற்றம். ஏற்படுகிறது என்ற எண்ணத்தை முதலில் வெளியிட்டவர் எல் பாலிங் (L. Pauling—1930) என்ற விஞ்ஞானியாவார். குறைவெப்ப நிலையில் சுழற்சிக்குப் போதுமான ஆற்றல் கிடையாது. ஆகையால், படிகக் கூட்டமைப்பின் உறுப்புக்கள் சுயேச்சையாக, குறைவெப்ப நிலையில், சுழலமுடியாது. சிறிதளவு அலைவையோ, அரைகுறை சுழற்சியையோ கொடுக்கலாம். இவ்வியக்கம் லைப்ரேஷன் (libration) என்று ஆங்கிலத்தில் கூறப்படுகிறது. வெப்ப ஆற்றலானது கூட்டமைப்பின் (lattice) நிலை ஆற்றலை (Potential energy) அதிகரிக்கும்பொழுது சுயேச்சையான சுழற்சி உருவாகிறது. ஒரு மூலக் கூறுவின் சுழற்சியால் அடுத்துள்ள மூலக் கூறுகளில் சுழற்சி உண்டாகும். ஏனெனில், ஒரு மூலக்கூறு சுற்றும்பொழுது அதன் பிணைப்பு அறுபடுகிறது. சுழற்சி ஏற்படுவது கூட்டமைப்பையும், படிகத்தினுள் உள்ள கவர்ச்சி விசையையும் சார்ந்ததாகும். சில சமயங்களில் இவ்விரு காரணங்களின் எதிர்ப்பினுல் திடநிலையில் சுழற்சியே ஏற்படாமல் போவதும் உண்டு. படிகத்தில் சுழற்சி ஏற்படும்பொழுது, உருகுநிலையைப்போல், குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் திடீரென ஏற்படுகிறது. சுழற்சி ஏற்படுவதைப் படிக அமைப்பின் மாற்றத்திலிருந்தும், மின் கடத்தா பொருள்மாறிலி (Dielectric constant) யிலிருந்தும் அறியலாம்.

சுழற்சியால் படிகக் கூட்டமைப்பின் சீர்மை (symmetry) அதிகரிக்கிறது. நெருக்கி அடுக்கப்பட்ட கோளங்களிலிருந்து உருவாகும் கனசதுரப்படிகத்திலும், அறுகோண படிகத்திலும் இச்சுழற்சி சாதாரணமாகக் காணப்படுகிறது.

—174·8°C ல் படிக ஹைட்ரஜன் குளோரைடு (HCl) சாய்சதுர (orthorhombic) வடிவத்திலிருந்து கனசதுர (cubic) வடிவத்திற்கு மாறுகிறது. இந்தவெப்பநிலைக்குமேல் கனசதுரவடிவம் நிலையானது. HCl மூலக்கூறு சுழலும்போது அதன் அணுக்களை இணைத்திருக்கும் கோட்டிற்குச் செங்குத்தாகவிருக்கும் அச்சுவைச்சுற்றிச் சுழலுகிறது. HCl, சேர்மம் முனைவு கொண்டமூலக்கூறுகளை உடையது. ஆகையால், மேலே கூறப்பட்ட சுழற்சி அதன் மின் கடத்தாப்

பொருள் மாறிலியின் மதிப்பை அதிகரிக்கச்செய்யும். சுழற்சி ஏற்படா விடில் மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் மதிப்பு குறைவாக விருக்கும்.—174·8°Cல் HCl-படிகம் கனசதுர படிகமாக மாறும் பொழுது மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி திடீரென அதிகரிக்கிறது. இது சுழற்சி ஏற்படுவதைக் காட்டுகிறது.

அமோனியம் நைட்ரேட்டு படிகம் 125°C ல் டெட்ரகனல் (Tetragonal) வடிவத்திலிருந்து கனசதுரவடிவத்திற்கு மாறுகிறது. அப்பொழுது நைட்ரேட்டு அயனி (NO_3^-) தனது சுயேச்சையான சுழற்சியைத் துவக்குகிறது. படிகவடிவமும் மாறுகிறது.

சுழற்சி ஏற்படும் பொழுதெல்லாம் படிகத்தின் வடிவமைப்பு மாற வேண்டுமென்பதில்லை. உதாரணமாக சோடியம் நைட்ரேட்டு படிகத்தில் 275°C க்குமேல் நைட்ரேட்டு அயனியின் சுழற்சி ஏற்படு கிறது. ஆனால், படிகத்தின் வடிவமைப்பு மாறவில்லை. வெப்பக் கொள்ளளவின் விகிதம் மாத்திரம் மாறுகிறது. இதனால் சுய வெப்பமும் மாற்றமடைகிறது. படிக அமோனியம் குளோரைடு (NH_4 Cl), அமோனியம் புரோமைடு (NH_4 Br), அமோனியம் அயோடைடு (NH_4 I) முதலியவை கனசதுரப்படிகத்திலிருக் கின்றன. இவைகள்யாவும் படிக அமைப்பில் மாற்றமேற்படுத்தாம லேயே அமோனியம் அயனி (NH_4^+)யின் சுழற்சியைக் குறிப்பிட்ட இடைநிலை வெப்பநிலை (Transition temperature) க்குமேல் கொடுக் கின்றன. இவைகளின் இடைநிலை வெப்பநிலைகள் முறையே—30·4°C,—38°C,—42·50°C ஆகும்.

சிறிய மூலக்கூறுகளான H_2, O_2, N_2, CO, CH_4 முதலியவைகளின் இருமுனை திருப்புத்திறம் (dipole moment) குறைவு அல்லது பூஜ்யம் ஆகும். இவைகளின் மூலக்கூறு சுழற்சி குறைவெப்ப நிலையி லேயே ஆரம்பித்து விடுகிறது. இதை இருமுனை திருப்புத்திறத்தின் மாற்றத்தால் அறியமுடியாது. சுயவெப்பத்திலிருந்தும், மற்றவெப்ப அளவைகளிலிருந்தும்தான் அறியமுடியும்.

அமோனியா, நீர், ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடு, முதலியவைகளில் சுழற்சியைத் திடநிலையில் காண்பது அரிது. இவைகளின் மூலக் கூறுகள் முனைவுகொண்டவை (polar). ஹைட்ரஜன் பிணைப்பாலும், முனைவு கொண்ட மூலக்கூறுகளினிடையேயுள்ள விசையினாலும், கூட்டமைப்பின் ஆற்றல் அதிகம். இதை எதிர்த்துச் சுழற்சியைத் தரவேண்டிய வெப்பஆற்றலைப்பெற, திடப்பொருள் உருகுவதற்கு முன் முடியாது. திடநிலையிலுள்ளகுளோரின், புரோமின், அயோடின், நைட்ரிக் ஆக்சைடு, நைட்ரஸ் ஆக்சைடு, கார்பன்-டை-ஆக்சைடு முதலியவைகளிலும் சுழற்சி காணப்படவில்லை. இதற்குக்காரணம்

படிகக்கூட்டமைப்பில், மூலக்கூறுகளின் நிலையான அமைப்பே யாகும்.

அங்ககசேர்மங்களில், மீதேன், டெட்ராமீதைல்மீதேன், கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு, மீதைல் குளோரோ மீதேன், முதலியவை யாவும் சுழற்சியைக் கொடுக்கின்றன. ஐந்து அல்லது ஆறுபதிலீடுகள் செய்யப்பட்ட மீதைல் குளோரோபென்சீன் (methyl chlorobenzene) சேர்மங்கள் வளையதளத்தில் சுழற்சியைத் தருகின்றன. நீண்ட சங்கிலித் தொடர் சேர்மங்களைச் சேர்ந்த ஹைட்ரோ கார்பன்களும், ஓரிணை (primary) ஆல்கஹால்களும் சங்கிலித்தொடரை அச்சாகக் கொண்டு உயர்வெப்பநிலையில் சுழலுகின்றன.

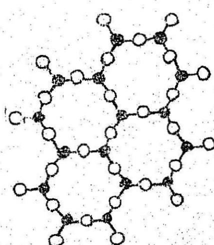
ஒழுங்குள்ள நிலையும், ஒழுங்கற்ற நிலையும் (Order-disorder states)

பல கலவை உலோகங்கள் (alloys) குறிப்பிட்ட நிலைமாறு (Critical) வெப்பநிலையின் அருகாமையால் தங்களது சுய வெப்பத்தில் திடீர்மாற்றத்தைக் கொடுக்கின்றன. வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்பொழுது கூட்டமைப்பிலுள்ள அணுக்கள் இக்குறிப் பிட்ட வெப்பநிலைக்குப்பிறகு ஒழுங்கற்ற நிலையை அடைகின்றன என்பது X-கதிர் ஆய்வினால் தெரியவந்தது. ஆனால் வெளிப்படை யாகக் கூட்டமைப்பில் மாற்றமேதும் இல்லை.

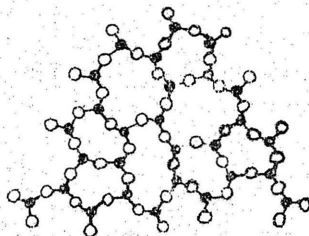
கண்ணாடிநிலை (glassy state)

டம்மன் (Tammann) என்ற விஞ்ஞானியின் ஆய்வின்படி கண்ணாடியென்பது அதி குளிர்வுற்ற (supercooled) நீர்மமாகும். இந் நீர்மநிலையின் பாகுநிலைக்குணகம் (Coefficient of viscosity), அதிக மதிப்பையுடையது. X-கதிர் சோதனையும், எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவு (electron diffraction) சோதனையும் கண்ணாடி நிலைக்கும், நீர்மநிலைக்குமுள்ள ஒற்றுமையை வலியுறுத்துகின்றன.

கண்ணாடியிலுள்ள அணுக்கள், படிகத்திலுள்ள அணுக்களைப் போலவே பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. கண்ணாடியிலுள்ள படிகவலைப்



படிகம் (Crystal)



கண்ணாடி (Glass)

பின்னல் சீர்மை குறைந்து காணப்படுகிறது. எல்லாத் திசையிலும் ஒரேமாதிரியான பண்பிணைக்கொடுக்கிறது. சக்கேரியாசன் (Zachariasen) என்பவரின் புனைவின் (assumption)படி, படிகநிலைக்கும், கண்ணுடிநிலைக்கும், ஆற்றல்வேறுபாடு குறைவு. மொரே (Morey J. Amer, Ceram. Soc. 1934, 13, 315) என்பவரின் ஆய்வின்படி இது சரியல்ல. உருகுநிலையின் உள்ளுறை வெப்பத்தில் இரு நிலைகளுக்கும் அதிக வேறுபாடு காணப்படுகிறது. பல ஆய்வுகளின் பயனுகக் கண்ணுடி நிலையின் அமைப்பைக் கீழ்க்காணும் புனைவுகளால் சித்தரிக்கலாம்.

(i) சிலிகேட்-கண்ணுடியில் கார ஆக்சைடுகளும், மற்ற மென் கார ஆக்சைடுகளும் ஆக்சிஜன் அணுவின் வழியாகப் பிணைக்கப் பட்டுச் சீர்மையற்ற திரண்ட (aggregate) சிலிகா தொகுதிகளைக் கொடுக்கின்றன.

(ii) கண்ணுடி நிலையிலுள்ள சிலிகா ($Si\,O_4$) டெட்ரஹீட்ரன் அமைப்பில் சற்றுச் சீர்மையற்றுக் காணப்படுகிறது.

(iii) அமைப்பின் மிகச் சில இடங்களில் சீர்மையுள்ள டெட்ரஹீட்ரன் அமைப்பிலும் $Si\,O_4$ காணப்படுகிறது.

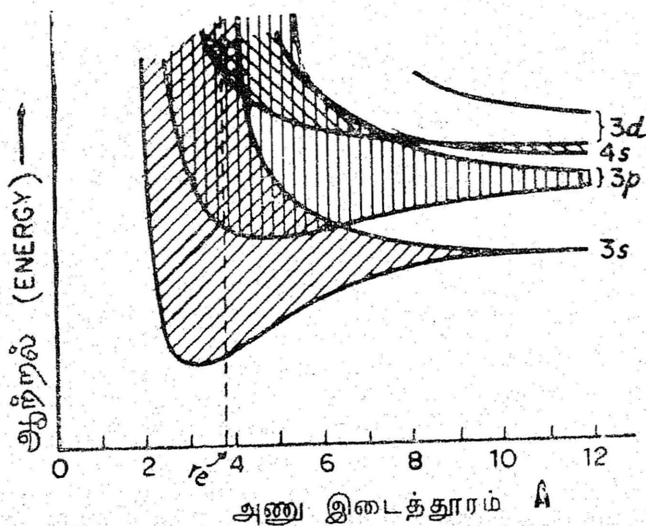
திடநிலையில் குறை கடத்திகள் (Semiconductors in solid state)

உலோகங்களின் மின் கடத்துத்திறன், மற்றைய பொருள்களுக்கு ஒப்பிட்டுப் பார்க்கில் மிக அதிகம். இதற்கு முக்கிய காரணம் எலெக்ட்ரான்களாகும். சாதாரண உலோகங்கள், மின்னேட்டத்திற்குக் குறைந்த தடை (resistance)யைக் கொடுக்கின்றன. அறை வெப்பநிலையில் தடையின் அளவு 10^{-4}லிருந்து 10^{-6}ஓம் செ.மீ. வரையிலிருக்கிறது. இவைகளின் வெப்பநிலை அதிகரித்தால் மின் தடையும் அதிகரிக்கும். அரிதிற் கடத்தி (insulator) என்பவைகளின் மின் தடையானது 10^{10}லிருந்து 10^{22}ஓம்.செ.மீ. வரை அறை வெப்பநிலையிலிருக்கும். குறை கடத்திகளின் [Semiconductors) மின்தடை மேலே கூறிய இருவகைப் பொருள்களுக்கும் நடுவிலிருக்கும். வெப்பநிலை அதிகரித்தால் மின்தடை குறையும்.

சோடியம் அணுவிலுள்ள எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2$, $2s^2\,2p^6$, $3s^1$ ஆகும். ஓர் உட்கருவினருகில் இருக்கும் எலெக்ட்ரான், மற்றொரு உட்கருவின் அருகாமைக்குத் தாவலாம். இதனுல் சோடியம் அலகு படிகத்தில் அநேக ஆற்றல் மட்டங்களிருப்பதாகக் கொள்ளலாம். ஒரே ஆற்றலுள்ள அநேக மட்டங்கள் ஒன்று சேர்ந்திருப்பதுபோல் ஓர் அமைப்பு உருவாகிறது. இதைப் பட்டைத் தோற்றம் (Band model) எனக் கூறுவது வழக்கம். மின்புலத்தை வெளியிலிருந்து இதன் வழியே ஊடுருவச் செய்தால் நிரப்பப்பட்ட உள் பட்டை

யிலுள்ள எலெக்ட்ரான் மேலுள்ள மற்ற நிரப்பப்பட்ட பட்டைக்குத் தாவ முடியாது. சில சமயங்களில் ஏதாவதொரு எலெக்ட்ரான் அதிக ஆற்றலைப்பெற்று வெளியே நிரப்பப்படாத ஆற்றல் மட்டத்திற்குத் தூக்கி எறியப்படலாம். $3s^1$ மட்டத்திலுள்ள எலெக்ட்ரானின் நிகழ்ச்சி வேறுவிதமானது. அதிலுள்ள எலெக்ட்ரான் சுயேச்சையாகப் படிக முழுவதும் நகருகிறது. இக்காரணத்தால் மின்னோட்டம் சுலபமாகிறது. தடை குறைகிறது. வெப்ப அதிகரிப்பால் உட்கரு அதிர்வடைகிறது. எலெக்ட்ரான் ஆற்றல் மட்டங்களின் உடன் இசைவு (resonance) இதனால் குலைகிறது, மின்னோட்டத்திற்குத் தடை உருவாகிறது. வெப்பநிலை அதிகரித்தால் மின் தடையும் அதிகரிப்பதற்கு இதுவே காரணம். ஒரு துல்லிய உலோகத்துடன் மற்றோர் உலோகத்தைக் கலந்து கிடைக்கும் உலோகக் கலவையில் எலெக்ட்ரான் ஆற்றல் மட்டங்களின் உடன் இசைவு குலைவதால் மின் தடை அதிகரிக்கிறது.

மெக்னீசியம் அணுவில் கடைசி எலெக்ட்ரான் மட்டமான $3s^2$ மட்டத்தில் இரு எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. அதாவது 3s மட்டம் நிரப்பப்பட்டுள்ளது. ஆகையால் அதிலுள்ள எலெக்ட்ரான் வெளிவர முடியாமலிருக்க வேண்டும். அவ்வாறிருப்பின் மெக்னீசியம் ஓர் அரிதிற் கடத்தியாகவிருக்க வேண்டும். மெக்னீசியம் ஓர் அரிதிற் கடத்தியல்ல. ஏனெனில் 3sக்கு அடுத்த மேல்மட்டமான 3p மட்டத்தில் எலெக்ட்ரான் இல்லை. மேலும் 3p-யின் ஆற்றல்



படம் 1.8

மட்டமும் 3s-ன் ஆற்றல் மட்டமும் ஒன்றின்மேல் ஒன்று படிகின்றன. இதைப் படம் (1-8)ல் பார்க்கவும். இது சோடியத்திற்கும், மெக்னீசியத்திற்கும் பொருந்தும். இதனுல் எலெக்ட்ரானுனது படிக ஆற்றலின் ஒரு பட்டையிலிருந்து மற்றொரு பட்டைக்குச் சுயேச்சையாகத் தாவுகிறது. இதுவே மெக்னீசியத்தின் மின் கடத்தலுக்குக் காரணம்.

குறை கடத்திகளில் (Semiconductors) இரு வகையுண்டு. ஒன்று இயற்கைக் குறை கடத்திகள் (Intrinsic semiconductors). மற்றொன்று மாசு குறை கடத்திகள் (Impurity semiconductors).

இயற்கைக் குறை கடத்திகளில் நிரப்பப்பட்ட எலெக்ட்ரான்களின் இணைதிறன் பட்டை (valency band)க்கும் வெற்றிடமான கடத்தல் பட்டைக்கும் (conductance band) ஆற்றல் இடைவெளி மிகக் குறைவு. ஆகையால், சில எலெக்ட்ரான்கள் வெப்ப ஆற்றல் ஊட்டத்தினுல் இணைதிறன் எலெக்ட்ரான் பட்டையிலிருந்து வெற்றிடத்திற்குச் சுலபமாகச் செல்லலாம். இதனுல் இணைதிறன் பட்டையில் நேர் மின் துளைகள் (holes) ஏற்படுகின்றன. மின் புலத்தைப் பயன்படுத்தும்பொழுது சுயேச்சையாக வெற்றிடத்திற்குச் சென்ற எலெக்ட்ரான்களும் நேர் மின் துளைகளும் நகரும் தன்மையதாகி மின் கடத்தலைக் கொடுக்கின்றன. ஜெர்மேனியமும் (Germanium) கிரேடின் (Greytin)னும் சாதாரண வெப்பநிலையில் இயற்கைக் குறை கடத்திகளாகும். அரிதிற் கடத்திகளில் பெரும்பாலானவை அதி வெப்பநிலையில் குறை கடத்திகளாக மாறலாம். ஏனெனில் ஆற்றல் மட்டத்தின் இடைவெளியைக் கடக்கவேண்டிய ஆற்றலை எலெக்ட்ரான்கள் அதி வெப்பநிலையில் வெப்ப ஊட்டத்தினுல் பெறலாம்.

ஜெர்மேனியத்தில் ஆற்றல் இடைவெளி (energy gap) 0·72 ev-க்குச் சமமாகும். இதைக் குறைத்து மின் சுமை நகர்வை அதிகரிக்க மாசுகளைச் (impurities) சேர்க்கலாம். மாசுகள் எலெக்ட்ரான் வாங்கி (acceptor)யாகவும், எலெக்ட்ரான் வழங்கி (donor)யாகவும் இருக்கின்றன. ஜெர்மேனியம் தனிமமானது ஆவர்த்தன அட்டவணையில் நான்காவது தொகுதி (group)யைச் சேர்ந்தது. ஐந்தாவது தொகுதியைச் சேர்ந்த ஆர்சனிக் (As)கை மிகச் சிறிய அளவில் மாசாக ஜெர்மேனியத்துடன் சேர்த்தால் As தனிமம் ஓர் எலெக்ட்ரான் வழங்கியாக நடந்துகொள்ளுகிறது. பிணைப்புக்குத் தேவையானதைவிட அதிகமாகவிருக்கும் ஓர் எலெக்ட்ரான் மிகை ஆற்றல் மட்டத்திற்குச் சென்று அதிக மின் கடத்தலைத் தருகிறது. எலெக்ட்ரான் எதிர் மின் தன்மையுடையதாகையால் As கலந்த ஜெர்மேனியத்தை n-வகுப்பு குறைக் கடத்தி (n-type semiconductor) என்கிறோம்.

ஜெர்மேனியத்துடன் இன்டியத்தை (In) மிகச் சிறிய அளவில் மாசாகச் சேர்ப்பதாகக் கொள்வோம். இண்டியம் தனிமம் ஆவர்த்தன அட்டவணையில் மூன்றாவது தொகுதியைச் சேர்ந்தது. இதன் அணுவில் ஜெர்மேனியம் அணுவில் இருப்பதைவிட ஓர் எலெக்ட்ரான் குறைவு. ஆகையால் மாசுவாகக் கலக்கப்பட்ட இண்டியம் அணு ஓர் எலெக்ட்ரான் வாங்கியாக நடந்துகொள்ளு கிறது. ஜெர்மேனியம் அணுப்பிணைப்பிலிருந்து ஓர் எலெக்ட்ரான், வெப்பத்தால் கிளர்வுற்று (excited), இண்டியம் அணுவை அடைந் தால் ஜெர்மேனியத்தின் இணைதிறன் பட்டையில் ஒரு நேர் மின் துளை ஏற்படுகிறது. இண்டியம் சேர்ந்த ஜெர்மேனியம் இதனால் P-வகுப்பு குறை கடத்தி (P-type semiconductor) என அழைக்கப் படுகிறது. P என்ற குறி நேர் (positive) மின் துளையைக் காட்டு கிறது. இதில் நேர் மின் துளை நகர்வதாகக் கொள்ளலாம். ஒரு பிணைப்பிலிருந்து எலெக்ட்ரானானது அருகாமையிலுள்ள நேர் மின் துளைக்குக் குதிப்பது நேர் மின் துளை எதிர் திசையில் குதிப்பதற்குச் சமமாகும். மாசு கலந்த குறை கடத்திகளை மாசு குறை கடத்தி (Impurity semiconductor) என்கிறோம்.

2. படிக அமைப்பு

(Crystal Structure)

1669 ஆம் ஆண்டில் நீல்ஸ்டென்சன் (Niels stenson) என்ற கோபன் ஹாகன் நகரத்தைச்சேர்ந்த உடற்கூறு (anatomy) விரிவுரையாளர் குவார்ட்சு (Quartz) படிகத்தை ஆராயும்பொழுது படிக முகப்பு (face) களிடையேயுள்ள கோணத்தை ஒப்பிட்டுப்பார்த்தார். இரண்டுமுகங்களுக்குச் செங்குத்தாகவரையப்பட்ட கோடுகளின் இடையேயுள்ள கோணம் படிக முகங்களின் இடைகோணம் என்று கூறப்படுகிறது. ஒரே அமைப்பைக்கொண்ட படிகங்களில் இக் கோணத்தின் அளவு ஒரே மதிப்பைக்கொண்டது. இதைப்படிக இயலின் முதல்விதியெனலாம். படிகத்தை ஆராயும்பொழுது (1) புறஅமைப்பு (2) உள்ளமைப்பு — இவையிரண்டையும் ஆய வேண்டியது அவசியமாகிறது. உள்ளமைப்பானது வேதியியலுக்கு முக்கியம். படிகத்தின் புற அமைப்பை நன்கு அறிந்திருந்தால்தான் உள்ளமைப்பை ஆராய்வது எளிதாகும்.

சேர்மப்படிகத்தின் உருவமும் பருமனும் படிகமாதலின் (Crystallisation) போது கடைபிடிக்கும் சூழ்நிலைக்குத்தகுந்தவாறுமாறும், உதாரணமாகச் சோடியம் குளோரைடுவானது நடுநிலை ஊடகத் (neutral medium) திலிருந்து படிகமாகும்பொழுது கனசதுரவடிவத்தில் படிகிறது. கரைசலில் சிறிது யூரியா (urea) கலக்கப்பட்டிருந்தால் படியும் படிகம் எண்முக (octahedral) உருவம் பெற்றதாகி விடுகிறது. கரைசலில் சிறிது அராபிக்கோந்து (Gum Arabic) கலந்திருந்தால் படியும் படிகம் மர (tree) உருவத்தில் வளர்கிறது. இம்மாதிரியாக வெவ்வேறு உருவத்தில் படிந்தாலும் முகங்களின் இடையேயுள்ள கோணம் ஒரே மதிப்பைப் பெற்றுள்ளது. படிக இயலில் இக்கோணங்களை அளப்பது முக்கியமாகும். இக்கோணங்களை அளந்தறியப்பயன்படும் உபகரணம் கோணமானி (goniometer) என அழைக்கப்படுகிறது. கோணமானிகளில் தோராயமாக அளப்

பதற்குப்பயன்படும் கோணமானியைத் தொடுகைக்கோணமானி (Contact goniometer) என்பர். துல்லியமான அளவுக்குப்பயன் படுத்தப்படுவது மீள்ஒளிகோணமானி (Reflected goniometer) எனப்படும். இதில் முகப்புகளின் இடைகோணம், மீள்கதிரின் உதவியால், அளக்கப்படுகிறது.

படிகங்களின் முகப்புகளில் சில, ஒரு பிரிவைச் சார்ந்ததாகவும், மற்றவை வேறு சில பிரிவைச் சார்ந்ததாகவும் காணப்படுகின்றன. ஒரே பிரிவைச் சேர்ந்த முகப்புகளுக்கு இடையேயுள்ள கோணம் அப்பிரிவுக்கு உரிய மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும். ஒரே பிரிவைச் சேர்ந்த முகப்புகளை ஃபார்ம் (form) என்பர். ஒருசேர்மத்தைச் சார்ந்த படிகங்கள் யாவும் ஒரேமாதிரி வடிவத்தையுடையதாக இருப்பதால் பெரியபடிகத்தில் அடங்கிய பலசிறு படிகங்களிலுள்ள ஒரேமாதிரி முகப்புகள்யாவும் இணை (parallel) யுள்ளதாகவிருக்கும். அம்மாதிரி யான அமைப்பு கொண்ட இணைமுகப்புகளை மண்டலம் (Zone) என்பர். ஒவ்வொரு மண்டலமும் படிகத்தைச்சுற்றி ஒரு வளையத்தை ஏற்படுத்துகிறது. படிகத்தின் நடுவில் இவ்வளைய வரம்புக்கு இணையாக ஓர் அச்சு (axis) வரைந்தால் அந்த அச்சுக்கு மண்டல அச்சு என்றுபெயர். இந்த அச்சை மையமாக வைத்துப்படிகத்தைச் சுழற்றினால் எடுத்துக்கொண்ட மண்டலத்திற்குரிய முகப்புகள்யாவும் ஒன்றன்பின் ஒன்றாக இணையாக வருவதைக் காணலாம்.

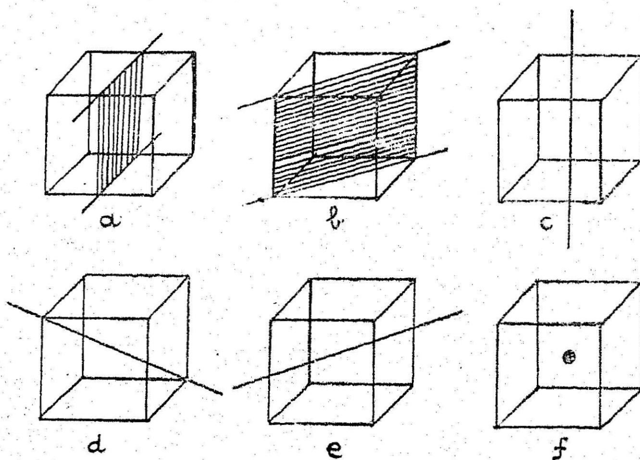
சீர்மைப்பண்புகள் (Symmetry properties)

கோணத்திற்கு அடுத்து முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது வெவ்வேறு வகையான சீர்மைகள் ஆகும். மூன்றுவகையான சீர்மைப் பண்புகள் முக்கியமானவை. அவைகளாவன: (a) சீர்மை மையம் (centre of symmetry) (b) சீர்மை அச்சு (axis of symmetry) (c) சீர்மைத் தளம் (plane of symmetry). படிகமையமானது படிகத்தினுள்ளிருக் கும் ஒருமையப்புள்ளியாகும். இப்புள்ளியின் வழியாகச்செல்லும் எந்த ஒருகோடும் படிகத்தின் மேற்பரப்பை இருதிக்கிலும் சம தூரத்தில் ஊடுருவும். சீர்மை அச்சு என்பது ஒருகோடு. அக் கோட்டை நிலையாகவைத்துப் படிகத்தைச் சுழற்றினால் ஒருமுழுச் சுற்றுக்குள் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட தடவைகள் அதே உருவம் வரப் பெறின் அந்தக்கோடு சீர்மை அச்சுஎன அழைக்கப்படுகிறது. சீர்மைத்தளம் என்பது ஒருமானசீகமான தளம் (imaginary plane). அது படிகத்தை இரண்டாகப்பிரித்து அப்படிப்பிரிக்கப்பட்ட ஒரு பிரிவு மற்ற பிரிவின் ஆடிப்பிம்பமாக விருப்பின் அத்தளத்தைச் சீர்மைத்தளம் என்று கூறுவதுவழக்கம். மேலே கூறிய முக்கிய 3 சீர்மைப் பண்புகளைத்தவிர வழுக்குத் தளங்கள் (slide planes), திருகு அச்சுகள் (Screw axis) என இருவகைப் பண்புகளும் உண்டு.

சீர்மை அச்சுகள் நான்கு வகைப்படும். அவையாவன (a) இரட்டைச்சீர்மை அச்சு (Diad axis) (b) மும்மை சீர்மை அச்சு (Triad axis) (c) நாற்சீர்மை அச்சு (Tetroid axis) (d) அறு சீர்மை அச்சு (Hexad axis). சீர்மை அச்சை நிலையாக வைத்துச் சுற்றும்பொழுது 180° கோணத்திற்குப் பிறகு அதே உருவம் வந்தால் அது இரட்டைச் சீர்மை அச்சு எனப்படும். ஒவ்வொரு 120° கோணத்திற்கு ஒருதடவை அதே உருவம் திருப்பப்பட்டால் அந்த அச்சை மும்மைச்சீர்மை அச்சு என்றும், 90° கோணத்திற்கு ஒரு தடவை உருவம் திரும்பினுல் நாற்சீர்மை அச்சு என்றும், 60° கோணத்திற்கு ஒருதடவை உருவம் திரும்பினுல் அறு சீர்மை அச்சு என்றும் கூறுவது வழக்கம்.

படிக உருவத்திற்கொப்ப அதன் மொத்த சீர்மை உறுப்புகளின் (elements of symmetry) எண்ணிக்கை மாறுகிறது. கனசதுரவடிவ பட்டகமான சோடியம் குளோரைடு படிகம் 23 சீர்மை உறுப்புகளை யுடையது.

(படம் 2—1) ல் இருப்பது ஒரு கனசதுரவடிவப்பட்டகம் (cubic crystal) (a)-ல் பட்டகத்திலுள்ள ஒரு சதுர சீர்மைத்தளம் காட்டப்



படம் 2.1

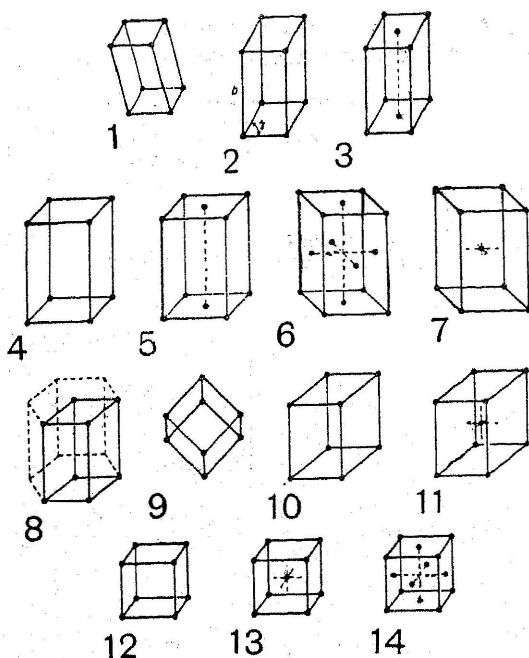
பட்டுள்ளது. இம்மாதிரி மூன்று சீர்மைத்தளங்களை வரையலாம். (b)-ல் ஒரு மூலை விட்ட சீர்மைத்தளம் காட்டப்பட்டுள்ளது. இம் மாதிரி ஆறுமூலைவிட்டச்சீர்மைத்தளங்களைக் கனசதுரத்தின் வழியாக வரையலாம். (c)-ல் இருப்பது நான்கு சீர்மைகளைக்கொண்ட ஒரு

சீர்மை அச்சு. இம்மாதிரி மூன்று அச்சுகள் உண்டு. (d)-ல் இருப்பது எதிர் மூலைகள் வழியாகச்செல்லும் மும்மைச்சீர்மையுள்ள அச்சு. இம்மாதிரி நான்கு அச்சுகள் வரையலாம். (e)-ல் இருப்பது எதிர் ஓரங்கள் வழியாகச்செல்லும் ஓர் இரட்டை சீர்மை அச்சு. இம்மாதிரி ஆறு அச்சுகளை வரையலாம். (f)-ல் இருப்பது படிகமையம். இதுவே சீர்மைமையமும் ஆகும். ஆகவே, மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள மொத்தச்சீர்மை உறுப்புக்களின் எண்ணிக்கை 23 ஆகும். இந்த 23 சீர்மை உறுப்புக்களும் சோடியம் குளோரைடு போன்ற கனசதுரப் படிகத்திற்கு உண்டென்பதை மேலே கூறியவாறு நிரூபிக்கலாம்.

மேலே கூறப்பட்ட சீர்மைப்பண்புகளான சீர்மைமையம், சீர்மை அச்சு, சீர்மைத்தளம் இவைகளைக்கொண்டு 32 வெவ்வேறு வகையான படிகவகைகளைப் (classes) பெறலாம் எனக்கணக்கிட்டிருக்கின்றனர். இவைகளைப்படிகப் புள்ளித்தொகுதிகள் (crystallographic point groups) என்பர்.

படிகக்கூட்டமைப்பு (crystal lattices)

படிகம் என்பது புறவெளி (space) யில் பலபுள்ளிகளின் ஒருங்கு படுத்தப்பட்ட அமைப்பின் முடிவு எனக் கூறலாம். இதைக் கூடு அமைப்பு என்பர். கூடு அமைப்பின் புள்ளிகளை (points) கோடுகளால் வெவ்வேறு விதத்தில் இணைக்கலாம். அவ்வாறு இணைக்கப்பட்ட ஒவ்வொரு சிறு அமைப்பும் அலகுக் கூடு (unit cell) என அழைக்கப்படுகிறது. ஒவ்வோர் அலகுக் கூட்டிற்கும் a, b, என்று இரண்டு வெக்டர்கள் (vectors) உண்டு. முப்பரிமாண புறவெளிக் கூட்டமைப்பை உணர்த்துவதற்கு a,b,c, என்று மூன்று வெக்டர்கள் தேவைப்படும். கூட்டமைப்பின் ஒவ்வொரு புள்ளிக்கும்பதில் அணுவையோ, அணுத் தொகுதியையோ, ஈடுசெய்து பெறுவது படிக அமைப்பாகும். படிக அமைப்பில் ஓர் அணுவை எடுத்துக் கொண்டால், அஃது எங்கிருந்தாலும் அதைச்சுற்றி அதேமாதிரியான அமைப்பில் அதே எண்ணிக்கையுள்ள மற்ற அணுக்களோ, தொகுதிகளோ இருக்கும். இம்மாதிரியான அலகு ஒன்றைத்தான் அலகுக் கூடு என்கிறோம். அலகுக்கூட்டைப் பலதடவை பெருக்கினால் புறவெளிக்கூடு கிடைக்கும். 1848 ஆம் ஆண்டில் எ. பிரவே (A. Bravais) என்பவர் புறவெளிக்கூட்டமைப்புகள் யாவற்றையும் 14 வகுப்புகளாகப்பிரிக்கலாம் என்று எடுத்துக்காட்டினார். இந்த அமைப்புகளும் சிறிது மாற்றத்திற்கு உட்பட்டவைகளே. இப்பிரிவுகள் அனுபவரீதியில் (empirical) கிடைக்கப்பெற்றவைகளேயாகும்.



படம் 2.2

(1) ட்ரைகிளினிக் (2) எளிய மானோகிளினிக் (3) பக்கமைய மானோகிளினிக் (4) எளிய ஆர்த்தோராம்பிக் (5) நுனிமைய ஆர்த்தோராம்பிக் (6) முகப்பு மைய ஆரத்தோராம்பிக் (7) பொருள்மைய ஆரத்தோராம்பிக் (8) அறுங் கோணம் (9) ராம்போ ஹீட்டல் (10) எளிய டெட்ரகன் (11) பொருள்மைய டெட்ரகன் (12) எளிய கனசதுரம் (13) பொருள்மைய கனசதுரம் (14) முகப்புமைய கனசதுரம்

படிக முறைகள் (Crystal systems)

பதினான்கு பிரவே கூட்டமைப்புகளுடன் 32 புள்ளித் தொகுதி களும் (point groups) சேர்ந்து 230 வேறுபட்ட அமைப்புகளைத் தருகின்றன. இவை யாவற்றையும் அட்டவணை (2-3)ல் உள்ளபடி ஏழு படிக முறைகளாகப் பிரிக்கலாம். அட்டவணையின் இரண் டாவது பத்தியில் குறைந்த பட்ச சீர்மைகள் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. இதைவிடச் சீர்மைகளின் எண்ணிக்கை அதிகமாகவுமிருக்கலாம். α, β, γ என்பவை கோணங்களைக் குறிக்கின்றன. இவை அலகுக் கூட்டைக் காட்டப் பயன்படும் மூன்று ஆயங்களிடையே (co-ordinates)யுள்ள கோணங்களாகும். a, b, c என்பவை மூன்று ஆயங்களின் சந்திப்பிலிருந்து அலகுக் கூட்டின் ஒவ்வொரு முகப்

பிற்குள்ள இடை தூரங்கள். படிக முறையை நிர்ணயிக்கச் சீர்மைத் தன்மையே முக்கியமாகக் கருதப்படுகிறது. அலகுக் கூட்டின்

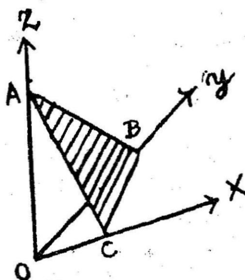
படிகமுறை	குறைந்த பட்ச சீர்மை	அலகு படிக அளவைகள்	மாதிரிகள்
கனசதுரம் (Cubic or isometric)	ஒரு மும்மைச் சீர்மை அச்சுக்கு மேற்பட்டது	$\alpha=\beta=\gamma=90°$ $a=b=c$	NaCl, CaF_2, ZnS, வைரம்
நாற்கோணப் படிகம் (Tetrogonal)	ஒரு நாற் சீர்மை அச்சு	$\alpha=\beta=\gamma=90°$ $a=b\neq c$	SnO_2, TiO_2, $PbWO_4$ Sn (வெள்ளை)
சாய்சதுரம் (Orthorhombic or Rhombic)	ஓர் இரட்டைச் சீர்மை அச்சுக்கு மேற்பட்டது	$\alpha=\beta=\gamma=90°$ $a\neq b\neq c$	KNO_3, K_2SO_4, $BaSO_4$ S (ராம்பிக்)
ஒரு சரிவு அச்சு (Monoclinic)	ஓர் இரட்டைச் சீர்மை அச்சு	$\alpha=\gamma=90$; $\beta\neq 90°$ $a\neq b\neq c$	$CaSO_4\,2H_2O$ S (மானோகிளினிக்)
முச்சரிவு (Triclinic)	சீர்மையற்றது	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$ $a\neq b\neq c$	$CuSO_4\,5H_2O$ $K_2Cr_2O_7$
அறுபட்டைப் படிகம் (Hexagonal)	ஓர் அறு சீர்மை அச்சு	$\alpha=\beta=90°$; $\gamma=120°$ $a=b\neq c$	SiO_2, HgS Mg, Zn,
ராம்போ ஹெட்ரல் (Rhombohedral or Trigonal)	ஒரு மும்மைச் சீர்மை அச்சு	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$ $a=b=c$	Ca CO_3 (கால்சைட்) $NaNO_3$

அட்டவணை 2.3

பண்பு சீர்மைக்கு அடுத்துதான் முக்கியத்துவம் வாய்ந்ததாகக் கருதப்படுகிறது.

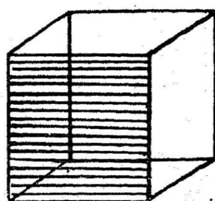
மில்லர் குறிகாட்டிகள் (Miller Indices)

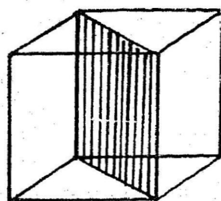
படிகங்களின் முகப்பையும், படிகங்களின் உள்ளேயுள்ள தளங்களையும், மூன்று ஒன்றுக்கொன்று 90°-யிலிருக்கும் ஆயங்களின் உதவியால் குறிக்கின்றனர். படம் (2-4)ல் காட்டியபடி OX, OY,

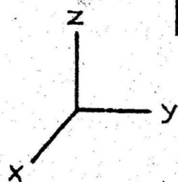


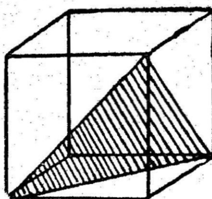
படம் 2.4
படிகத்தின் இடைத்தூரங்கள்

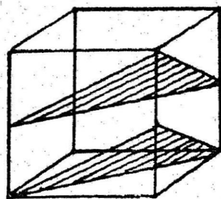
OZ என்பவை மூன்று ஆயங்களாகும். இவை மூன்றும் A B C என்ற தளத்தால் வெட்டப்பட்டுள்ளன. OA, OB, OC என்பவை











படம் 2.5
கனசதுரக் கட்டையின் தளங்களின் மில்லர் குறிகாட்டிகள்

இடை தூரங்கள் (intercepts). a, b, c என்பவைகளை அலகு நீளங்களாகக் கொண்டால், இடை தூரங்களை முறையே $\frac{OA}{a}$, $\frac{OB}{b}$, $\frac{OC}{c}$ என்ற அலகுகளில் உணர்த்தலாம். இதைத் தலைகீழாக்கினால் $\frac{a}{OA}$, $\frac{b}{OB}$, $\frac{c}{OC}$ என்று எழுதலாம்.

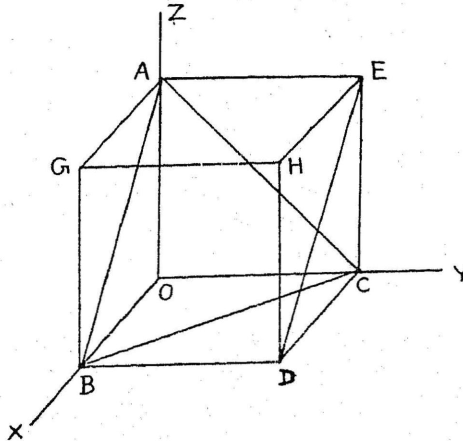
$$\frac{a}{OA}=h\,;\ \frac{b}{OB}=k\,;\ \frac{c}{OC}=l$$

h, k, l என்பவை சிறிய முழு எண்களாகவிருக்குமாறு ஆயங்களை வைத்துக் கொள்ளலாம். இதுவே ஹோய் (Hauy) என்பவரால் விளக்கப்பட்ட "அடிப்படை இடை தூரங்கள் விதி" (Law of rational intercepts) யாகும். தலைகீழ் விகிதக் குறிகாட்டிகளான h, k, l என்பவைகளைப் படிக முகப்புகளைக் குறிக்க முதன்முதலில் பயன்படுத்தியவர் டபிள்யூ. எச். மில்லர் (W. H. Miller - 1839) என்பவராவர். ஒரு முகப்பு ஏதாவதொரு ஆயத்துக்கு இணையாக (parallel) இருந்தால் அதன் இடை தூரம் α, மில்லர் குறிகாட்டி $\frac{1}{\alpha}=0$ ஆகும். இதற்குச் சான்றாகப் படம் (2-5)லிருக்கும் தளங்களையும், அதன் குறிகாட்டிகளையும் கவனிக்க.

கனசதுரக் கூட்டமைப்பில் வெவ்வேறு தளங்களின் அமைப்பு (Spacing of lattice planes in cubic lattice)

படிகங்களிலுள்ள அடுத்தடுத்த தளங்களையும், அவைகளின் இடை தூரங்களையும் அறிவது X-கதிர் படிக முறை ஆய்வுக்கு அவசியமாகும். படிகங்களில் எளியது கனசதுரம். படம் (2-6)ல் ஓர் அலகு கனசதுரம் இருக்கிறது. B D H G என்பது ஒரு (100) தளம். A E D B என்பது (110) தளம். A B C என்பது (111) தளம். அலகு கனசதுரத்தின் பக்கத்தை 'a' என்று வைத்துக் கொள்வோம். பிறகு இரண்டு (100) தளங்களின் இடை தூரம் 'a'-க்குச் சமமாகும். அதுபோலவே C D H E போன்ற இரண்டு (010) தளங்களின் இடை தூரமும் 'a'-க்குச் சமமாகும். A E D B தளமான (110) தளத்திற்கும் அதற்கு இணையான அடுத்த தளத்திற்கும் உள்ள இடை தூரம் $\frac{a}{\sqrt{2}}$ என்று கணக்கிடலாம். A B C தளமான (111) தளத்திற்கும், G D E தளமான மற்றொரு (111) தளத்திற்குமுள்ள செங்குத்து இடை தூரம் $\frac{a}{\sqrt{3}}$ ஆகும். இதே இடை தூரங்களின் மதிப்பு கனசதுரத்திலுள்ள மற்ற ஒத்த தளங்களுக்கும் பொருந்தும். கனசதுரத்தில் (100) தளங்களின் இடை தூரம், (110)

தளங்களின் இடை தூரம், (111) தளங்களின் இடை தூரம் முறையே d_{100}, d_{110}, d_{111} என்ற குறியீட்டால் குறிக்கப்படுவது



படம் 2.6
கனசதுர படிக கூட்டமைப்புத் தளங்கள்

வழக்கம். எளிய கனசதுரக் கூட்டமைப்பில் (Simple cubic lattice) இடை தூர விகிதம்.

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$$

மற்றப் படிக அமைப்புகளுக்கு இடை தூரம் வேருக இருக்கும்.

X-கதிரும் படிகமும்

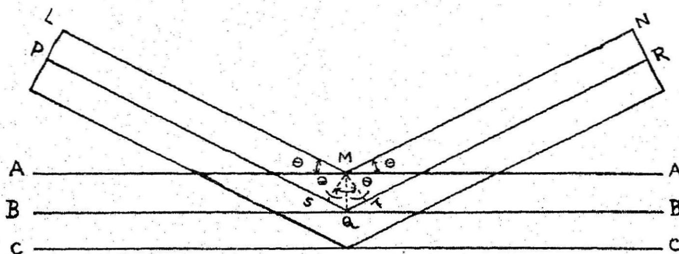
மேலே கூறப்பட்ட படிக அமைப்பைப்பற்றிய குறிப்புகள் யாவும் அறிமுறை (Theoretical) வழியாக அறியப்பட்டவைகளேயாகும். சோதனைகள் பின்னே வந்தவை. அறிமுறை ஆய்வில் பங்கு கொண்டவர்களில் முக்கியமானவர்கள் எல். சோஹன்கே (L. Sohncke - 1879) இ. ஃபெடராஃப் (E. Federoff 1855 - 1890) எ. ஷோன்ஃபிளீஸ் (A. Schonflies - 1891) டபிள்யூ. பர்லோ (W. Barlow - 1894) முதலியோர் ஆவர். படிக அமைப்பை X-கதிர் உதவியால் சோதனைக்குட்படுத்தலாமென்பது மிக முக்கிய கண்டு பிடிப்பாகும். 1912-ஆம் ஆண்டில் எம். வான்லோ (M. Von Loue) வின் யோசனைக்கிணங்க டபிள்யூ. ஃபிரட்ரிச்சு (W. Frederich) பி. நிப்பிங் (P. Knipping) என்ற இரு விஞ்ஞானிகளும் பல்லின (inhomogeneous) X-கதிர்களைச் சின்க் பிளெண்ட் (Zinc blend) படிகத்தின் சீவல் வழியாகச் செலுத்தி அதன் விளைவாக வெளிப்

பட்ட கதிர் வீசலை (radiation) ஒளிப்படத் தகட்டில் பிடித்தனர். X-கதிர்களின் அலை நீளம் 10^{-8} செ.மீ. ஆகவிருப்பதால், அவை படிகங்களில் விளிம்பு விளைவு (diffraction) கொடுக்கலாம் என லோ எண்ணினார். ஏனெனில் படிகங்களிலுள்ள அணுக்களின் இடை தூரமும் 10^{-8} செ.மீ. அளவில் இருக்கின்றன. இதைச் சோதனை வழியாகப் ஃபிரட்ரிச்சும், நிப்பிங்கும் மெய்ப்பித்தனர். படிகங்கள் முப்பரிமாண கீற்றணி (grating)யாகப் பயன்படுத்தப்படலாம் என்பதை அறிந்தபிறகு டபிள்யூ. எல். பிராக் (W. L. Bragg - 1913) என்பவர் X-கதிரைப் படிக உள்ளமைப்பை ஆராயப் பயன் படுத்தினார். இதற்குமுன் அவருடைய தகப்பனாரான டபிள்யூ. எச். பிராக் (W. H. Bragg) என்பவரும் X-கதிரைப் படிக ஆராய்ச்சிக்குப் பயன்படுத்தியிருந்தார்.

லோவின் முறைப்படி கிடைத்த ஒளிப்படத்திலிருந்து கூட்டு அமைப்புத் தளங்களை ஆராயத் தனித்தன்மையான கணித வடிவ இயல் (geometry) பயன்படுத்தப்படுகிறது. இம்முறை சற்றுச் சிக்கலானது.

பிராக் முறை (W. H. Bragg and W. L. Bragg method)

இம்முறையில் ஒரே அலை நீளமுள்ள X-கதிர்கள் பயன்படுத்தப் படுகின்றன. லோ சோதனைகளில் X-கதிர்கள் படிகங்களின் வழியே ஊடுருவிச்சென்று ஒளி விலகலைத் (refraction) தருகின்றன. படிகம் ஒரு கீற்றணிபோல் நடந்துகொள்ளுகிறது. பிராக் முறையில் படிகங்கள், மீள் (reflected) கீற்றணியாகப் பயன்படுத்தப்



படம் 2.7

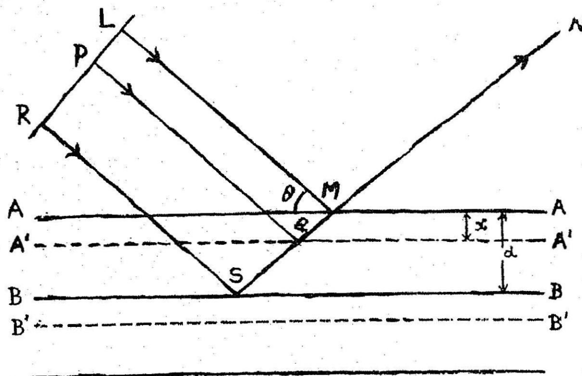
படுகின்றன. அணு அல்லது அயனி அல்லது தொகுதிகளைப் பெருமளவில் கொண்ட ஒவ்வொரு படிகக் கூட்டமைப்புத் தளமும், ஒரு மீள்தளமாகச் செயல்புரிகிறது. மீள் கதிரின் ஒளிச்சிதறல் செறிவு (intensity) அணுவிலுள்ள எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கையைப் பொருத்ததாகும். படம் (2.7)ல் AA, BB, CC என்பவை ஒரே மாதிரியான கூட்டமைப்புத் தளங்களாகும். LM, PQ என்பவை

ஒரே அலை நீளமுள்ள X-கதிர்களாகும். θ என்பது X-கதிர் படிகத்தைத் தொடும் கோணம் (glancing angle) ஆகும். LM என்ற கதிர் M என்ற இடத்திலும், PQ என்ற கதிர் உள்ளேயுள்ள இரண்டாவது தளத்தில் Q என்ற இடத்திலும் மீட்சி அடைகின்றன படத்தில் காட்டிய LMN என்ற பாதைக்கும், PQR என்ற பாதைக்கு முள்ள வித்தியாசம் முழு எண் அலைநீளமாகவிருப்பின் இவ்விரண்டு X-கதிர்களும் ஒன்றுடன் ஒன்று சேர்ந்து வலிமையான X-கதிர் கற்றை (X-ray beam)யை வெளியே மீண்டுவரச் செய்யும். LMN, PQR என்ற இருவழிகளுக்குமுள்ள வித்தியாசமும், தளங்களுக்கு இடையேயுள்ள தூரமும், கீழ்க்கண்ட முறையில் சம்பந்தப்பட்டிருக் கின்றன. MS, MT என்ற இரு கோடுகளைச் செங்குத்தாக முறையே QP என்ற கோட்டிற்கும், QR என்ற கோட்டிற்கும் வரைந்தால், இரு வழிகளுக்குள்ள வித்தியாசம் SQ+QT என கிடைக்கப்பெறும். SQ-வின் நீளம் QT-க்குச் சமம். தளங்களுக்கிடையேயுள்ள தூரத்தை 'd' என்று வைத்துக்கொண்டால் $SQ = d \sin \theta$ ஆகும். ஆகையால் $SQ+QT = 2\,d \sin \theta$. $2\,d \sin \theta$-வின் மதிப்பு பயன் படுத்தப்பட்ட X-கதிரின் முழு எண் அலை நீளத்திற்குச் சமமாக விருப்பின் மீள் கதிர்கற்றை வலிமை பொருந்தியதாக இருக்கும். இதன்படி

$$2\,d \sin \theta = n\lambda$$

(n என்பது முழு எண், λ என்பது X-கதிரின் அலை நீளம்). இச் சமன்பாடு பிராக் சமன்பாடு என அழைக்கப்படுகிறது. மேலே கொடுக்கப்பட்ட இரண்டு இணை தளங்களுக்கு மட்டுமின்றி மற்றும் உள்ளேயுள்ள இணை தளங்களுக்கும் இச்சமன்பாடு பொருந்தும். எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட படிகத்தில், குறிப்பிட்ட தளங்களி னிடையே 'd' மாறுது. λவையும் மாறுமல் வைத்திருந்தால், மேலே யுள்ள சமன்பாட்டில் θ-க்குத் தகுந்தவாறு 'n' மாத்திரம் மாறும். θ அதிகரித்தால் 'n'ம் அதிகரிக்கும். n முழு எண்ணுன 1, 2, 3, 4 என்ற மதிப்பைப் பெற்றிருந்தால் மீள் கதிர் பிரகாசமாகவிருக்கும். 'n' பின்ன மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும்பொழுது இரண்டு பலமுள்ள மீள் ஒளிக்கற்றைக்கு நடுவில் ஒளிமங்கிய இடம் காணப்படும். X-கதிரின் தொடுகோணமான θவை வேறுபடுத்தி X-கதிர் நிறமாலை (X-ray spectrum) கிடைக்கப்பெறுகிறது. n-ன் மதிப்பு 1, 2, 3, 4 என்ற முழு எண்ணிற்குச் சமமாக இருக்கும்பொழுது, நிறமாலை யானது முறையே முதல் வரிசை நிறமாலை (first order spectrum), இரண்டாம் வரிசை நிறமாலை, மூன்ரும் வரிசை நிறமாலை, நான்காம் வரிசை நிறமாலை என அழைக்கப்படுகிறது. n-ன் மதிப்பு அதிகரிக்க, அதிகரிக்க நிறமாலையின் ஒளி மங்கலாகிக்கொண்டே போகிறது. ஆகையால் படிகத்தின் ஆய்வுக்கு முதல் வரிசை X-கதிர் நிறமாலை யையே எடுத்துக்கொள்வது வழக்கம்.

மேலே கூறப்பட்ட தளங்கள் யாவும் ஒரே இடைதூரங்களை உடையவை. அதற்கு மாருகப் படம் (2—8)ல் காட்டியபடி AA தளத்திற்கும் A'A' தளத்திற்குமுள்ள இடைதூரம் 'x' ஆகும். BB தளத்திற்கும் B'B' தளத்திற்குமுள்ள இடைதூரம் 'x' ஆகும். முன்பு கூறியதுபோல் AA, BB, முதலிய தளங்களின் இடைதூரம் 'd'. LM



படம் 2.8
வெவ்வேறு தளங்களில் x–கதிர் மீட்சி

என்றபாதைக்கும் RSM என்ற பாதைக்குமுள்ள வித்தியாசம் முழு எண் அலைநீளமாக விருந்தால் வெளிவரும் மீள் கதிர் பிரகாசமாக இருக்கும். தொடுகோணமான θ வை மாருமல் வைத்துக் கொண்டால், LMN க்கும் PQN க்கு முள்ளபாதை வித்தியாசம் $\frac{nx\lambda}{d}$ ஆகும். இதைக் கீழ்வருமாறு அடையலாம்.

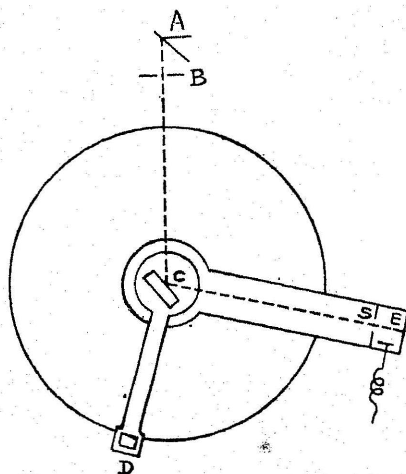
$$2d \text{ Sin } \theta = n\lambda$$
$$2x \text{ Sin } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \times 2x = \frac{nx\lambda}{d}$$

இதன் மதிப்பு முழுஎண் அலைநீளத்திற்குச் சமமாகவிருந்தால் A'A' தளத்திலிருந்து மீண்டுவரும் கதிர் வலிமை பொருந்தியதாக இருக்கும். $\frac{nx\lambda}{d}$ ன்மதிப்பு $\frac{1}{2}\lambda$, $1\frac{1}{2}\lambda$, $2\frac{1}{2}\lambda$, $3\frac{1}{2}\lambda$ என்று இருந்தால் A'A' தளத்திலிருந்து மீட்சியுற்ற X-கதிரும், BB தளத்திலிருந்து மீட்சி யுற்ற கதிரும் ஒன்றுக்கொன்று எதிர்த்து பலமற்றதாகிவிடும். x-ன் மதிப்பு $\frac{d}{2}$ வாகவிருந்தால் n = 1, 3, 5 என்று இருக்கும்பொழுது x-கதிர் நிறமாலை பலமற்றதாகவிருக்கும். Xன் மதிப்பு $\frac{d}{4}$ ஆகவிருந்

தால், இரண்டாவது, ஆருவது வரிசையிலுள்ள நிறமாலைகள் பல மற்றுப் போய்விடும். ஆகையால் X-கதிர் நிறமாலையின் செறிவி லிருந்து படிகத்திலுள்ள புறவெளிக்கூட்டமைப்பின் (Space lattice) வெவ்வேறு தளங்களின் அமைப்பை அறியலாம் என்பது தெளி வாகிறது.

X-கதிர் நிறமாலைமானி (X–ray spectrometer)

ஒரே அலை நீளமுள்ள X-கதிர் கற்றையொன்று A என்ற X-கதிர் குழாயின் எதிர்—எதிர் மின்வாயி (anticathode) லிருந்து B என்ற நுண்துளைவழியாக C என்ற படிகத்தின் ஒரு முகப்பில்பட்டு மீள்கிறது. மீளும் பொழுது S என்ற வெட்டுத்துளை (slit) வழியாக E என்ற அயனிக்கலத் (Ionization chamber)தினுள் செல்லுகிறது.



படம் 2.9
கதிர் நிறமாலைமானி

படிகம் ஒரு சுழலும் தட்டின்மேல் வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. தட்டைச் சுழற்றி X-கதிரின் தொடு கோணத்தை மாற்றலாம். தட்டின் சுழற் கோணத்தைக் கண்டறிய D என்ற அளவுகோல் (scale) பொருத்தப் பட்டிருக்கிறது. படு X-கதிருக்கும், படிகமுகப்பிற்குமிடையே குறைந்த அளவுள்ள தொடுகோணத்தில் துவக்கி, மெல்லச்சுழலும் தட்டைச்சுழற்றி, தொடுகோணம் அதிகப்படுத்தப்படுகிறது. தொடு கோணம் அதிகரிக்கும்பொழுது மீள்கதிர் அயனிக்கோளத்தினுள் புகுந்து கொண்டேயிருப்பதால் மீள்கதிரின் செறிவு அவ்வப்பொழுது அளக்கப்படுகிறது. மீள் ஒளிச்செறிவின் மதிப்பை அதிகமாகக் கொடுக்கும் கோணங்கள்யாவும் பிராக்சமன்பாட்டின்படி n-ன்

மதிப்பை முழு எண்ணுகப் பெற்றிருக்கும். X-கதிரின் அலைநீளம் மாருமல் வைக்கப்பட்டிருந்தால் $2d \sin \theta = n\lambda$ என்ற சமன்பாட்டில் 'd'க்குத்தகுந்தவாறு θ மாறும். θவின் மதிப்பிலிருந்து n-ன் மதிப்பு தெரிந்திருந்தால் d-யைக்கணக்கிடலாம். இம்முறையைப் படிகத்தின் எல்லாத்தளங்களுக்கும் பயன்படுத்தலாம். சில சமயங்களில் செயற்கைத்தளங்களை வைத்து மீள் கதிரைமேற்கண்ட முறையில் ஆய்வு நடத்தி ஒப்பிட்டுச் சரிபார்ப்பது வழக்கத்திலிருக்கிறது. சோதனைக்குட்படுத்தப்படும்படிகம் பெரியதாகவும், முகப்புகள் ஒழுங்கானமுறையில் அமையப் பெற்றதாகவும் இருத்தல்வேண்டும். ஒவ்வொரு முகப்பையும் ஆராயப் பல மீள்கதிர்களைச் சோதனைக்கு உட்படுத்தவேண்டும். இம்முறையில் சோதனையின் முடிவுகளைப் பரிசீலிப்பது எளிது. கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள உதாரணத்திலிருந்து X-கதிர் நிறமாலைமானியின் பயனை நன்கு அறியலாம்.

சோடியம் குளோரைடு (NaCl)வின் (100) முகப்பு X-கதிர் நிறமாலையில் 5·9°, 11·85°, 18·15° என்ற கோணங்களில் முறையே முதல் வரிசை, இரண்டாம் வரிசை, மூன்ரும்வரிசை, நிறமாலையின் செறிவு மிக்க கதிர்கள் மீட்சியுறுகின்றன. அவைகளுடைய சைன் (sine) மதிப்பு முறையே 0·1028, 0·2054, 0·3115 ஆகும். இது 1:2:3 என்ற விகிதத்திலிருக்கிறது. இது எதிர்பார்த்த விகிதமேயாகும். பிராக் சமன்பாட்டின்படி

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$$d = \frac{n\lambda}{2 \operatorname{Sin} \theta}$$

முதல்வரிசை நிறமாலையின் கோணத்தின்படி (100) தளங்களின் இடை தூரமான $d_{100} = \frac{\lambda}{2 \times 0{\cdot}1028} = 4{\cdot}85\lambda$.

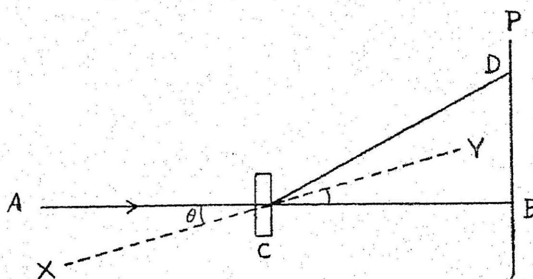
சோடியம் குளோரைடுவின் (110), (111) முகப்புகளைச் சோதனைக்குட் படுத்தியதில் முதல்வரிசை X-கதிர் நிறமாலையின் தொடுகோணம் முறையே 8·4° ; 5·2° எனக்கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. இதிலிருந்து (100), (110), (111) தளங்களின் இடைதூரங்களின் விகிதம் :

$$\begin{aligned} d_{100} : d_{110} : d_{111} &= \frac{1}{\operatorname{Sin} 5{\cdot}9^\circ} : \frac{1}{\operatorname{Sin} 8{\cdot}4^\circ} : \frac{1}{\operatorname{Sin} 5{\cdot}2^\circ} \\ &= 9{\cdot}731 : 6{\cdot}844 : 11{\cdot}04 \\ &= 1 : 0{\cdot}704 : 1{\cdot}136 \\ &= 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{2}{\sqrt{3}} \end{aligned}$$

இம்மதிப்பானது முகப்புமையக் கனசதுரக்கூட்டமைப்பு (face centered cubic lattice) தளங்களின் இடைதூரத்திற்கு உரியதாகும். (111) தளங்களால் மீட்சியுற்ற X-கதிர் நிறமாலையை ஆய்ந்த பொழுது $n=1,3,5$ மதிப்பையுடைய நிறமாலைவரிசைகள் பலமற்றதாக இருப்பது கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. ஆகையால் இரண்டு பிரதான தளங்களுக்கு நடுவில் $\frac{d}{2}$ இடைதூரத்தில் மற்ரொரு வேறுமாதிரி யான தளம் குறுக்கே இடம் பெற்றிருக்கிறது. சோடியம் குளோரைடு கூட்டமைப்பில் சோடியம் அயனியைச்சுற்றி ஆறு குளோரின் அயனிகள் இருக்கின்றன. அதுபோலவே குளோரின் அயனியைச் சுற்றி ஆறுசோடியம் அயனிகள் இருக்கின்றன. சோடியம் குளோரைடு கூட்டமைப்பில் NaCl-மூலக்கூறு கிடையாது. படிகத்தையே, சோடியம் அயனிகளையும், குளோரின் அயனிகளையும், கொண்ட பேரளவு மூலக்கூறு எனலாம். ஒவ்வொரு (100) தளத்திலும் (110) தளத்திலும் சோடியம் அயனிகளும் குளோரின் அயனிகளும் உள.

லோ-ஒளிப்பட முறை (Method of Loue photograph)

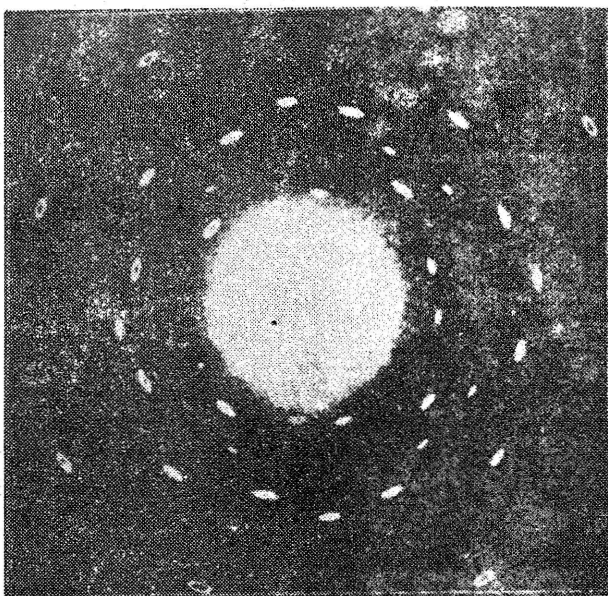
லோ-ஒளிப்பட முறையில் படுகதிருக்கு இணையாகப் படிகத்தின் முக்கிய அச்சு ஒன்று இருக்குமாறு ப்டிகம் பொருத்தப்பட்டுள்ளது. இம்முறையில் பயன்படும் X-கதிர் பல்லின (inhomogeneous) X-கதிராகும். AB (படம் 2—10) என்பது படுகதிரைக் காட்டுகிறது. அது C-என்ற படிகத்தை ஊடுருவுகிறது. தாளின் தளத்திற்குச் செங்குத்தாகவிருக்கும் XY என்றகோடு படிகத்தின் மீள்தளத்தின் திக்கைக்காட்டுகிறது. படுகதிர்களில் ஒன்று தாளின் தளத்தில்



படம் 2.10

லோ–ஒளிப் படத்தின் தத்துவம்

விளிம்பு விளைவால் D என்ற இடத்தை அடையும். XY என்ற கோட்டை அச்சாகவைத்து மீள் தளம் (reflecting plane) சுழற்றப் பட்டால் விளிம்பு விளைவு கதிரானது, PP என்ற ஒளிப்படத்தினமேல் ஒரு நீள்வட்டத்தை (ellipse) வரையும். நீள் வட்டத்திலுள்ள புள்ளிகள்யாவும் XY என்ற மண்டல அச்சு (Zone axis) க்கு இணையான தளங்களால் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. படிகத்திலுள்ள ஒவ்வொரு கூட்டமைப்புத்தளமும் (lattice plane) இரண்டு மண்டல அச்சுகளுக்கு இணையாக உள்ளது. ஆகையால் லோ (Loue) புள்ளி



படம் 2.11
மெக்னீசியம் ஆக்சைடு (Mgo)வின் லோ-ஒளிப்படம்

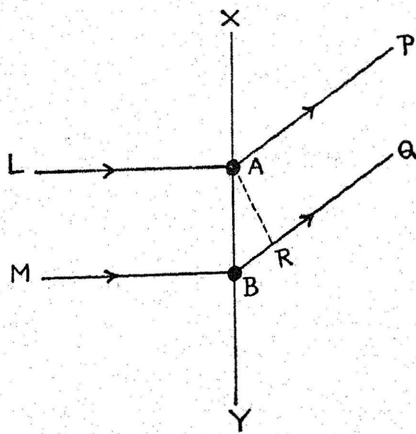
கள் இரண்டு நீள்வட்டங்கள் சந்திக்கு மிடத்திலெல்லாம் ஏற்படு கின்றன. தளங்களின் இடைதூரத்தைப் படிகத்திற்கும் ஒளிப் படத்திற்குமுள்ள இடைதூரத்திலிருந்தும், θ விலிருந்தும் கணக்கிட லாம். லோ-படத்தைப்பயன் படுத்தியவர்களில் முக்கியமானவர்கள் டபிள்யூ. எல். பிராக் (W. L. Bragg—1913) என்பவரும், ஆர். டபிள்யூ. ஜி. வைகாஃப் (R. W. G. Wycoff) என்பவருமாவர். மேலேகூறிய முறையில் படிகம் மெல்லியதாக (thin) இருக்க வேண்டும்.

பின்மீட்சி முறை (Back reflection method) என்பது தற்காலத்தில் பயன்படும் லோ-முறையாகும். இதில் மெல்லியதான படிகம்வேண்டுவதில்லை. இம்முறையில் X-கதிரானது ஒளிப்படத் தகட்டின் வெட்டுத்துளை (slit) வழியாகச் சென்று படிகத்தின்மேல் பட்டு மீட்சியுற்றுத் திரும்பிப் பின்னுள்ள ஒளிப்படத் தகட்டின்மேல் விழுகிறது. அலைவுகொண்ட படிகமுறை (oscillating crystal method)க்கு முன்னோடியாகப் படிகத்தின் கூட்டமைப்புச் சீர்மையை அறியப் பின்மீட்சிமுறை பயன்படுகிறது.

சுழலும் படிகமுறை (Rotating crystal method)

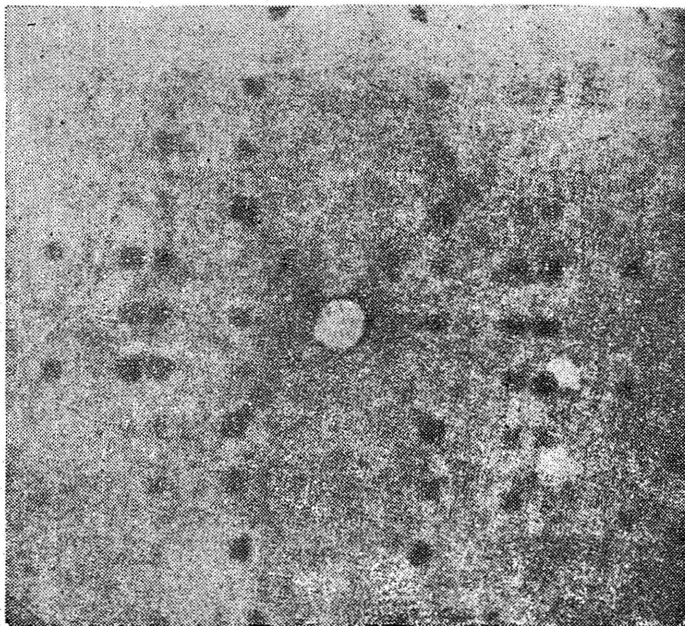
சுழலும் படிகமுறை ஒரு நவீன முறையாகும். இது மிக்க பயனுள்ளது. சாதாரண சிறிய படிகமொன்று இம்முறையில் சுழலும் படியாக வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. சுழலும் அச்சானது படிகத்தின் அச்சுக்கு இணையாகவிருக்கும்படிச் செய்தல்வேண்டும். அதே சமயத்தில் ஒரே அலைநீளமுள்ள X-கதிர்கற்றை, படிகத்திற்கு 90°யிலிருந்து படிகத்தின்மேல் விழும்படிச் செய்யப்படுகிறது. படிகம் சுழலும்போது வெவ்வேறு தளங்களின்மேல் X-கதிர்கள் விழுந்து விளிம்பு விளைவு மீள் கதிர்களைக் கொடுக்கின்றன. இவைகளை ஒளிப்படத்தில் தாங்கவேண்டும். இதனுல் பல புள்ளிகள் ஒளிப்படத்தில் விழுகின்றன. சுழலும் படிகமுறையின் தத்துவம் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

படிகம் சுழலும்போது சிலவிடங்களில் விளிம்பு விளைவு ஏற்படாது. வெவ்வேருன தளங்கள் விளிம்பு விளைவுக்கு ஏற்றவாறு தகுந்த இடத்தில் வரும்பொழுது விளிம்பு விளைவு ஏற்படுகிறது. இதனுல் ஒளிப்படத் தகட்டில் ஒரு புள்ளி விழும். XY என்பது சுழலும் படிகத்தின் அச்சு. Aயும் Bயும் அடுத்தடுத்துள்ள இரண்டு தளங்களின் புள்ளிகள். LAயும் MBயும் படுகதிர்கள். APயும் BQவும் விளிம்பு விளைவால் ஏற்பட்ட கதிர்கள். APக்கும் BQக்குமுள்ள வித்தியாசம் முழு அலை நீளங்களுக்கு ($n\lambda$) ச் சமமாகவிருந்தால் பிரகாசமுள்ள நிறமாலையைப் பெற



படம் 2.12
படிக சுழற்சி முறையின் தத்துவம்

லாம். n என்பது கோணமான B A R (ϕ)ஐப் பொருத்தது. AB என்ற இடை தூரத்தைப் பெற்றுள்ள, XY என்ற அச்சுக்கு இணையாகவுள்ள, எல்லாப் படிகக் கூட்டமைப்புத் தளங்களும் படம் (2-13)ல் காட்டியபடி கிடைமட்ட (horizontal) புள்ளிகளைக் கொடுக்கும். இந்தப் புள்ளிகளையுடைய கிடைமட்டக் கோடுகள் 'அடுக்குக் கோடுகள்' (layer lines) என அழைக்கப்படுகின்றன. பயன்படுத்தப்பட்ட X-கதிரின் அலை நீளமும், அடுக்குக் கோடுகளின்



படம் 2.13

பென்சில் (benzil) சேர்மத்தின் x-கதிர் சுழற்சியின் ஒளிப்படம்

இடை தூரமும், ஒளிப்படத் தகட்டுக்கும் படிகத்திற்குமுள்ள இடை தூரமும் அறிந்திருந்தால் ϕ-யைக் கணக்கிடலாம். இதிலிருந்து ABயின் நீளத்தையும் கணக்கிடலாம். சில புள்ளிகள் செங்குத்தான கோட்டிலும் விழுகின்றன. புள்ளிகள் விழும் இக்குறுக்கு (transverse)க் கோட்டை 'வரிசை கோடு' (row line) என்பர். இது முக்கியமானது. ஒவ்வொரு படிக அச்சுக்கும் இணையான (parallel) முறையில் படிகத்தைச் சுழற்றி மூன்று அச்சுகளுக்கும் மூன்று ஒளிப்படங்களை (photographs)ப் பெறலாம். இந்த ஒளிப்படங்களைச் சோதனை செய்து ஆராய்ந்து கூட்டமைப்பு தூரங்களையும் அலகுக்

கூட்டின் பரிமாணத்தையும் அறியலாம். விழும் புள்ளிகளின் ஒளிச் செறிவி (intensity)லிருந்து அணு அல்லது அயனி அல்லது தொகுதி களின் இடத்தைச் சரியாகப் படிகத்தினுள் குறிப்பிடலாம்.

அலைவுகொண்ட படிக முறை (Oscillating crystal method)

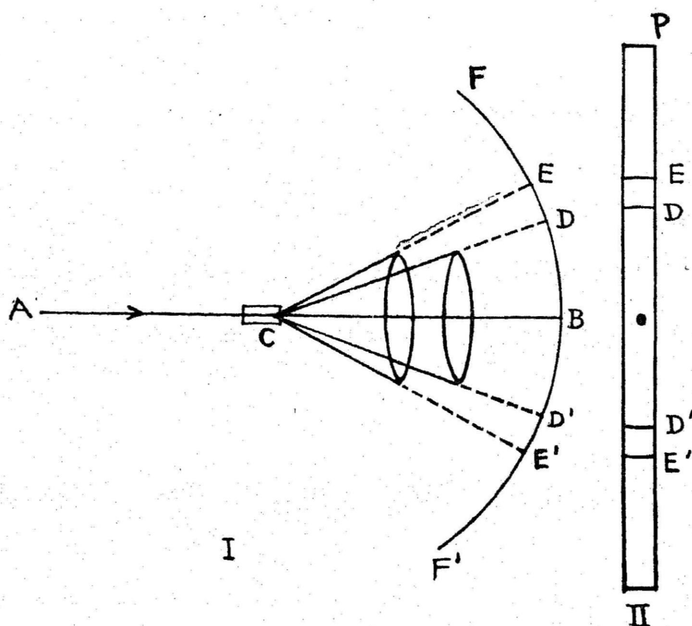
இம்முறை சுழலும் படிகமுறையின் பிரிவேயாகும். இம்முறையில் படிகமானது 10° யிலிருந்து 20° வரை அலைவுகொள்ளும்படி (oscillate) செய்யப்படுகிறது. இதனால் X-கதிர்படும் மீட்சியுறு மிடங்கள் ஓர் எல்லைக்குட்படுத்தப்படுகின்றன. 1924ஆம் ஆண்டில் கெ. வெயிசன்பர்க் (K. Weissenberg) இம்முறையை முதலில் கையாண்டார். படிகம் அலையும்பொழுது அத்துடன் சிலிண்டர் வடிவமுள்ள ஒளிப்பட ஏடும் அலைவுகொள்ளும்படி இயக்கப்படு கிறது. அதே சமயத்தில் படிகத்தைச் சுற்றிலும் ஒரு வெட்டுத்துளை பொருந்திய மூடி பொருத்தப்பட்டுள்ளது. வெட்டுத் துளையானது ஓர் அடுக்குக் கோட்டை (layer line) மாத்திரம் வெளிவிடும்படி அமைக்கப்பட்டுள்ளது. இதனால் புள்ளிகளின் எண்ணிக்கை குறை கிறது. மீட்சியுற்ற கதிர் புள்ளிகளின் ஒளிச்செறிவை அறிய வேண்டிய இடங்களில் இம்முறை பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

X-கதிர் தூள் முறை (X-ray powder method)

மேலே கூறிய முறைகள் யாவற்றிற்கும் தனியொரு படிகம் தேவைப்படுகிறது. பி. டிபை (P. Debye), பி. ஷர்ரர் (P. Sherrer) என்பவர்கள் 1916ஆம் ஆண்டிலும், எ. டபிள்யூ. ஹல் (A. W. Hull) என்பவர் 1917ஆம் ஆண்டிலும் தனித்தனியாகத் தூள் முறையை முதன்முதலாகப் பயன்படுத்தினார்கள். பெரிய தனிப் படிகங்கள் கிடைக்க அரிதான உலோகங்களையும் கலவை உலோகங்களையும் ஆயவேண்டுமானால் இம்முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது. இம்முறை யால் கனசதுர படிகங்களையும், அறுகோண படிகங்களையும், டெட்ர கோணல் படிகங்களையும் சுலபமாக ஆராயலாம். இம்முறை படிகப் பகுப்பிற்கு (analysis)ம், படிகத் துகளை அடையாளம் கண்டுகொள் வதற்கும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

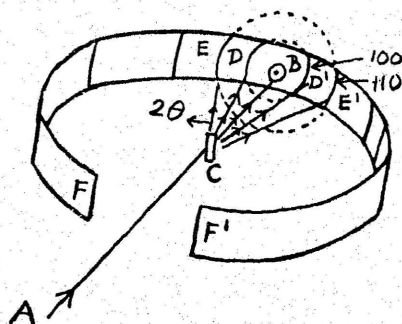
ஒரே அலை நீளமுள்ள குறுகிய X-கதிர்கற்றையொன்று C என்ற படிகத் தூள்மேல் விழும்படிச் செய்யப்படுகிறது. X-கதிரானது A என்ற இடத்திலிருந்து தோன்றுவதாகக் கொள்ளவேண்டும். கொடுக்கப்பட்ட படிகத் தூள் மெல்லிய கண்ணாடிக் குழாயினுள் வைக்கப்பட்டிருக்கலாம் அல்லது ஓர் உரோம இழையின்மேல் பூசப் பட்டிருக்கலாம். FF′ என்பது வட்டவடிவ ஒளிப்படத் தகடு. C-யை மையமாகக்கொண்டு இவ்வட்ட ஒளிப்படத் தகடு அமைக்கப் பட்டிருக்கிறது. படிகத் தூள்கள், பல நுண்ணிய படிகங்களா

லானவை. இந்நுண்ணிய படிகங்களின் முகப்புகள் பல திக்குகளை நோக்கிக்கொண்டிருக்கின்றன. அவைகளில் பலவற்றின் கூட்



படம் 2.14
பௌடர் முறையின் தத்துவம்

டமைப்புத் தளங்கள் மீள் கதிர்களை முழு வலிமையுடன் கொடுக்கக் கூடிய நிலையில் அமைந்திருக்கும். X-கதிரின் மீள்கதிரானது வட்ட வடிவ ஒளிப்படத்தின் மேல் விழும்படிச் செய்யப்பட்டிருக்கிறது. மீள் கதிர்கள் படிகத்திலிருந்து வரும்பொழுது கூம்பு (cone) வடிவில் வரும். இம் மீள்கதிர் கூம்பின் வட்டவில் பகுதிகளில் ஒன்று B-க்கு வலப்புறமும், மற்றொன்று B-க்கு இடப்புறமும் ஒளிப்படத்தின் மேல் விழுகின்றன. (100) தளத்தில் மீட்சியுறும்படியான வாய்ப்பைப் பெற்ற



படம் 2.15
தூள்முறை நிறமாலை

எல்லாப் படிகத் தூள்களும், அவைகளின் மீள் கதிர்களை D என்ற விடத்திலும், D^1 என்ற விடத்திலும் விழும்படிச் செய்கின்றன. தூள்களின் சில படிகங்களின் (110) தளங்கள் மீள் கதிர்களைக் கொடுப்பதற்கு ஏதுவான நிலையில் இருக்கின்றன. அவைகளின் மீள் கதிர்கள், கூம்பு வடிவத்தில் வந்து, E என்ற விடத்தில் ஒரு வில்லாகவும், E^1 என்ற விடத்தில் மறு வில்லாகவும் ஒளிப்படத் தகட்டின்மேல் விழுகின்றன. B-க்கு அருகில் இருப்பவை முதல் வரிசை (first order) மீள்கதிர்களாகும். தூரத்தில் போகப்போக இரண்டாம் வரிசை, மூன்றும் வரிசை, கூம்புகளுக்கேற்ப கோடுகள் கிடைக்கப்பெறுகின்றன.

குறைந்த சீர்மை (symmetry)யையுடைய படிகங்கள் அதிக கோடுகளைக் கொடுக்கின்றன. தூள் முறையில் கிடைக்கும் கோடுகளை ஆய்வது சற்றுக் கடினம்.

DB என்ற தூரமும், படிகத்திற்கும் ஒளிப்பட ஏடுக்குமுள்ள இடை தூரமும், தெரிந்திருந்தால் படுகோணத்தை (glancing angle) அளந்தறியலாம்.

கனசதுரக் கூட்டமைப்பு (Cubic lattice)

கனசதுரக் கூட்டமைப்பானது மூன்று மாதிரிகளைக்கொண்டது: (a) எளிய கனசதுரம் (simple cube) (b) முகப்பு மையக் கனசதுரம் (face centered cube) (c) பொருள் மையக் கனசதுரம் (body centered cube). கனசதுரப் படிகங்களில் மூன்றுவிதமான மீள் தளங்கள் உள்ளன. அவைகளாவன: (100) தளம், (110) தளம், (111) தளம். கனசதுர படிகங்களில் ஒத்த தளங்களின் இடை தூரத்தை $d=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ என்ற சமன்பாட்டால் உணர்த்தலாம். இச்சமன்பாட்டில் 'a' என்பது கனசதுர அலகு படிகத்தின் பக்க நீளம். h, k, l என்பவை எடுத்துக்கொண்ட தளத்தின் மில்லர் குறிகாட்டிகளாகும்.

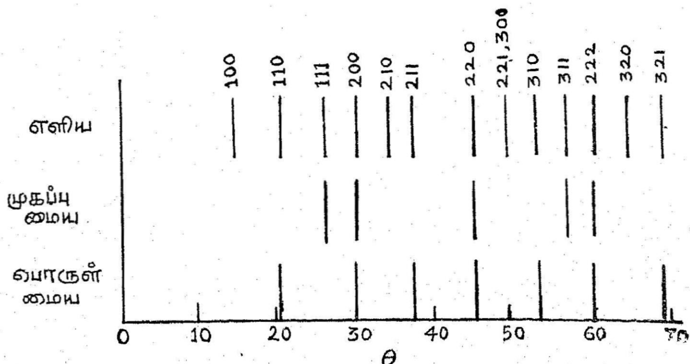
எளிய கனசதுர படிகத்தை முதலில் எடுத்துக்கொண்டால், இப்படிகத்தில் ஒத்த தளங்களின் இடை தூரம் a, $\frac{a}{\sqrt{2}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{4}}, \frac{a}{\sqrt{5}}, \frac{a}{\sqrt{6}}, \frac{a}{\sqrt{8}}$ முதலியனவாகும். $\left(\frac{a}{\sqrt{7}}\right)$ மேலேயுள்ள இடை தூரத்தில் காணப்படவில்லை. ஏனெனில் h, k, l என்பவை 0, 1, 2, 3 என்ற மதிப்புக்களைப் பெற்றிருக்கும்போது $h^2+k^2+l^2$ என்பதன் கூட்டுத் தொகை 7ஆக இருக்கமுடியாது.

அடுத்தபடியாக முகப்பு மையக் கனசதுரப் படிகத்தை எடுத்துக் கொள்ளுவோம். இவ்வமைப்பில் ஒவ்வோர் அலகு படிகத்தின் முகப்பு மையத்திலும் ஒரு கூட்டமைப்புப் புள்ளி (lattice point) இருக்கும். இப்புள்ளியினுல்தான் முகப்பு மையக் கனசதுரத்தில், எளிய கனசதுர படிகத்திலிருப்பதைவிட, அதிக தளங்கள் காணப் படுகின்றன. இம்மாதிரி அதிகப்படியான தளங்களின் மில்லர் குறிகாட்டிகளை நோக்குமிடத்து யாவும் ஒற்றைப் படையிலோ அல்லது யாவும் இரட்டைப் படையிலோ இருக்கின்றன. (உதாரணமாக : 111, 200, 220, 311). இத்தளங்கள் எளிய கன சதுரப் படிகத் தளங்களின் நடுவில் வருவதால், இத்தளங்களில் பெரும்பாலானவைகளால் ஏற்படும் மீட்சிக் கதிர்கள் ஒன்ருே டொன்று குறுக்கிட்டு அழிந்துவிடுகின்றன. d_{111} (111 தளங்களின் இடை தூரம் என்பது பொருள்), d_{200}, d_{220}, d_{311} முதலியவைகளின் மதிப்புகள் முறையே $\frac{a}{\sqrt{3}}$, $\frac{a}{\sqrt{4}}$, $\frac{a}{\sqrt{8}}$, $\frac{a}{\sqrt{11}}$ என்பவைகளாகும். இத்தளங்களிலிருந்துதான் மீள்கதிர்கள் அழிக்கப்படாமல் வெளி வருகின்றன.

பொருள்மையக் கனசதுரப் படிகத்தை எடுத்துக்கொண்டால், அதன் கூட்டமைப்பில், ஒவ்வோர் அலகு பொருள் மையக் கன சதுரத்திலும் எளிய கனசதுரத்தில் காண்பதைவிட ஒரு புள்ளி அதிக மாகப்பொருள்மையத்தில் காணப்படுகிறது. இதனுல் மொத்தப் புள்ளிகள் ஒன்பது இருக்கும். இந்த அதிகப்படியான புள்ளி அமைந்திருக்கும் தளத்திற்கு (110) தளமெனப்பெயர். இவ்வமைப் பின் மில்லர் குறிகாட்டிகளான—h, k, l—முதலியவைகளின் கூட்டுத் தொகை எப்பொழுதும் இரட்டைப்படையாகவேயிருக்கும். $h+k+l$ என்ற கூட்டுத்தொகையை ஒற்றைப்படையாகக்கொண்ட தளங் களின் இடையில், பொருள்மையப் புள்ளிகள்யாவும் இருக்கின்றன. இதனுல் (100) (111) போன்ற மூலைப்புள்ளிகளைக்கொண்ட தளங் களினுல் மீட்சியுற்ற மீள்கதிர்களும், பொருள்மையப்புள்ளியைக் கொண்ட தளங்களினுல் மீட்சியுற்ற மீள்கதிர்களும், குறுக்கிட்டு, அழிந்து விடுகின்றன. ஆகையால், இப்படிகத்தில் (100) (111) போன்ற தளங்களினுடைய மீள்கதிர்களைப் பார்ப்பதரிது. d_{200}, d_{211}, d_{220} என்ற மதிப்புகளுடைய தளங்களின் மீள்கதிர்களே படிகத்தில் காணப்படுகின்றன.

இதுவரை கூறப்பட்ட மூன்று விதமான கனசதுரப்படிகங்களில் காணப்படும் மீள்கதிர்கள் கீழேகொடுக்கப்பட்டுள்ளன. மீட்சிக் கோணம் என்பது அலகு படிகத்தின் முகப்பு நீளத்தையும் (a), X-கதிரின் அலைநீளத்தையும் (λ) சார்ந்ததாகும். கீழே கொடுக்கப்

பட்டுள்ள படத்தில் $\frac{\lambda}{a} = 0 \cdot 5$ என்று வைத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. வெளிவரும் மீள் கதிர்களையும், படுகோணத்தையும் வைத்துக் கொண்டு கொடுக்கப்பட்ட படிகத்தின் தன்மையைக் கண்டறியலாம்.



படம் 2.16

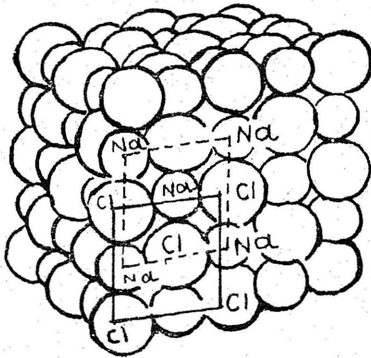
சோடியம் குளோரைடு படிகம்

சோடியம் குளோரைடு படிகத்தின் X-கதிரின் மீள் கதிர் கொண்ட ஒளிப்படத்திலிருந்து இஃது ஒரு முகப்பு மையக் கன சதுரக் கூட்டமைப்பைப்பெற்றது என்பது தெளிவாகிறது. இதில் (100) தளத்தின் மீள்கதிர் காணப்படுவதில்லை. d யை முதலில் பிராக் சமன்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடவேண்டும். பிறகு $d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி முகப்பின் நீளமான 'a' யைக் கணக்கிடலாம். சோடியம் குளோரைடுவின் அலகுபடிகத்தின் முகப்பு நீளம் 5·64 A எனக் கணக்கிட்டிருக்கிறார்கள்.

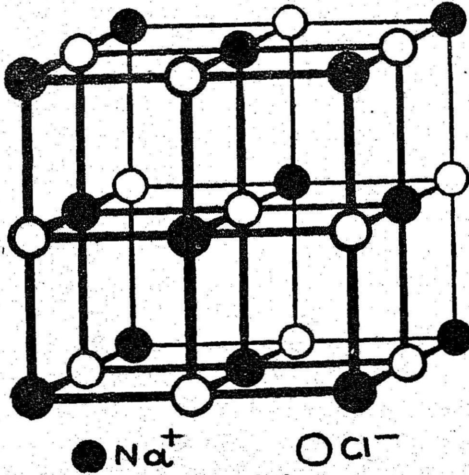
கூட்டு அமைப்பிலுள்ள புள்ளிகள் (lattice points) NaCl-மூலக் கூறுகளாயிருந்தால் X-கதிர் மீட்சியுற்று வரும்பொழுது, மீள்கதிரின் வீரியம் முதல் வரிசையில் (first order) அதிகமாகவும், இரண்டாவது வரிசையில் சற்றுக்குறைவாகவும், மூன்றுவது வரிசையில் மிகக்குறை வாகவும் காணப்படவேண்டும். இம்மாதிரி 200, 400, 600 தளங் களால் மீட்சியுற்ற கதிர்களில்தான் காணப்படுகிறது. ஆனால் (111) (222) (333) தளங்களால் மீட்சியுறும் கதிர்களில் இம்மாதிரி ஒளியின் வீரியம் படிப்படியாகக் குறையவில்லை. (333) தளத்தின் மீள்கதிர்கள் காணப்படுவதேயில்லை. (222) தளங்களால் மீட்சியுறும் கதிர்கள் அதிகச்செறிவுடையவை. (111) தளங்களின் மீள்கதிர்கள் வீரியம் குறைந்தவை. இம்மாதிரியாகப் பலதரப்பட்ட தன்மையையுடையு

மீள்கதிர்கள் காணப்படுவதால், சோடியம் குளோரைடு படிகத்தில் சோடியம் அயனியின் கூட்டமைப்பும், குளோரைடு அயனியின் கூட்டமைப்பும் ஒன்றுக்குள் ஒன்று ஊடுருவி, ஊடுருவிய கூட்டமைப் பாக (inter penetrating lattice) இருத்தல் வேண்டும் என்ற முடிவுக்கு வரவேண்டியிருக்கிறது.

குளோரைடு அயனியானது, சோடியம் அயனியை விடப் பெரியது. சோடியம் அயனியின் ஆரம் 0·98A ஆகும். குளோரைடு அயனியின் ஆரம் 1·81A ஆகும். படம் (2—17)ல் சிறிய கோளங்கள் சோடியம் அயனியையும் பெரிய கோளங்கள் குளோரைடு அயனியையும் குறிக்கின்றன. ஒன்றையொன்று தொட்டுக்கொண்டிருக்கின்றன என்பதை முக்கியமாகக் கவனிக்க வேண்டும். படம் (2-18)ல் சோடியம் அயனியையும், குளோரைடு அயனியையும் சற்று தூரம் விட்டுத் தூரம் எழுதியிருப்பதன் நோக்கம் நன்குகப் புரிந்து கொள்வதற்கேயாகும். இப் படம் ஓர் அலகு சோடியம்



படம் 2.17
சோடியம் குளோரைடுவின் புறவெளிக் கூட்டமைப்பு



படம் 2.18
Nacl கூட்டமைப்பு

குளோரைடு கூட்டைக் காட்டுகிறது. முகப்புமையக் கனசதுர சோடியம் அயனி கூட்டமைப்பும், முகப்புமையக் கனசதுர குளோரைடு அயனி கூட்டமைப்பும், ஒன்றுக்குள் ஒன்று ஊடுருவி யிருக்கின்றன.

ஒவ்வொரு சோடியம் அயனியைச் சுற்றிலும், ஆறு குளோரைடு அயனிகள் இருக்கின்றன. அதுபோலவே ஒவ்வொரு குளோரைடு அயனியைச்சுற்றிலுல் ஆறு சோடியம் அயனிகள் உள. ஒவ்வொரு (100) தளமும், (110) தளமும் சம எண்ணிக்கையுள்ள சோடியம் அயனியையும், குளோரின் அயனியையும் ஒருங்கே பெற்றிருக் கின்றன. ஆகையால் இத்தளங்களில் ஒவ்வொன்றும் முகப்புமையக் கனசதுர படிகத்திற்குரிய X-கதிர்மீட்சியைத்தருகிறது. ஆனுல் (111) தளங்களை எடுத்துக்கொண்டால், ஒவ்வொன்றிலும் சோடியம் அயனிமாத்திரமாவது, குளோரைடு அயனிகள் மாத்திரமாவது இருக் கின்றன. சோடியம் அயனிகளைக்கொண்ட தளத்திற்கு அடுத்து குளோரைடு அயனிகளைக்கொண்ட தளம் இருக்கிறது. அதை அடுத்து மறுபடியும் சோடியம் அயனிகளின் தளம் வருகிறது. இம் மாதிரியாகத் தளங்கள், மாறி, மாறி, வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இதனுல் X-கதிரின் சோடியம் அயனித்தளத்தின் மீள்கதிர், குளோரைடு அயனித்தளத்தின் மீள்கதிருடன் குறுக்கிட்டு (interfere) இரண்டும் அழிய எத்தனிக்கின்றன. ஒரு குளோரின் அயனியில் மொத்தமாக 18 எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. சோடியம் அயனி யில் மொத்தம் 10 எலெக்ட்ரான்களே உண்டு. எலெக்ட்ரான் அதிகமாகவுள்ள அயனியால் மீட்சியுற்ற கதிர் அதிக செறிவுள்ள தாக இருக்கும். சோடியம் அயனித்தளத்தால் மீட்சியுற்ற கதிர், குளோரைடு அயனித்தளத்தால் மீட்சியுற்ற கதிரைவிடச்செறிவு (intensity) குறைந்ததாகவிருக்கும். ஆகையால் குளோரின் அயனித் தளத்தால் மீட்சியுற்ற கதிர் முற்றிலும் அழியாது. சோடியம் குளோரைடு சேர்மப்படிகத்தின் உறுப்பாக Nacl-மூலக்கூறு இருந் திருந்தால் (111) தளத்தின் மீள்கதிர் முற்றிலும் அழிந்து காணப்பட வேண்டும். அவ்வாறில்லாமல் (111) தளத்தினுடைய மீள்கதிர்கள் தென்படுவதால், அடுத்தடுத்துள்ள (111) தளங்களில் வெவ்வேறு வகையான அயனிகள் இருக்கின்றனவென்பது தெளிவாகிறது. சோடியம் அயனியும், குளோரின் அயனியும் தனித்தனியாக விருப்ப தால்தான் இம்மாதிரி குறுக்கீட்டுக்கதிர்களைப் பெறமுடிகிறது.

மூவகைக்கன சதுர கூட்டமைப்புகளின் தளங்களின் (planes) இடைதூரவிகிதம் கீழ்வருமாறு. இவ்விகிதங்களை ஒப்பிட்டுப்பார்த்து, கொடுக்கப்பட்ட கனசதுரப்படிகம் எவ்வகையெனத் தீர்மானிக்க லாம்:

$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : 0{\cdot}707 : 0{\cdot}578$—எளிய கன சதுரம்.

$d_{200} : d_{220} : d_{111} = 1 : 0{\cdot}707 : 1{\cdot}155$—முகப்புமையக் கன சதுரம்

$d_{200} : d_{110} : d_{222} = 1 : 1{\cdot}414 : 0{\cdot}578$—பொருள்மையக் கன சதுரம்

சோடியம் குளோரைடுவின் அலகுக்கூடு

சோடியம் குளோரைடு அலகுக்கூட்டில் நான்கு குளோரைடு அயனிகளும், நான்கு சோடியம் அயனிகளும் இருக்கின்றன. அலகுக் கூட்டின் ஒருமூலையிலுள்ள குளோரைடு அயனி, அத்துடன் பொருந்தியுள்ள எட்டு அலகுக் கூடுகளுக்குப்பொதுவானது. கன சதுரத்தின் எட்டு மூலைகளிலும், எட்டு குளோரின் அயனிகள் உண்டு. ஆகையால் ஓர் அலகுக்கூட்டுக்குச் சொந்தமான மொத்த மூலை குளோரின் அயனி $= \frac{1}{8} \times 8 = 1$.

கனசதுரப்படிகத்தில் ஆறுமுகங்கள் உண்டு. ஒவ்வொரு முகப்பு மையத்திலும் ஒரு குளோரின் அயனி இருக்கிறது. இவ்வயனி இரண்டு அலகு கன சதுரத்திற்குச் சொந்தமானது. ஆகையால் ஓர் அலகுக் கூட்டுக்குச் சொந்தமான மொத்த முகப்புமைய குளோரின் அயனி$= \frac{1}{2} \times 6 = 3$.

மேலே கூறிய இரண்டையும் கூட்டினால் ஓர் அலகுக்கூட்டிற் குரிய மொத்த குளோரின் அயனி $= 1 + 3 = 4$. இம்மாதிரியே அலகுக் கூட்டிற்குரிய மொத்த சோடியம் அயனி நான்கெனக் கணக்கிடலாம்.

சோடியம் குளோரைடு படிகத்தின் அடர்த்தி$= 2{\cdot}163$. பக்க நீளம் 5·64A. மூலக்கூறு எடை 58·45. இவ்விவரங்களிலிருந்து அவோகேட்ரோ எண் ணைக் (N) கணக்கிடலாம்.

அலகுக் கூட்டின் கனஅளவு$=(5{\cdot}64 \times 10^{-8})^3$

மூலக்கூறுஎடைகொண்ட

$$\text{படிகத்தின் கனஅளவு} = \frac{58{\cdot}45}{2{\cdot}163}$$

மூலக் கூறெடையிலுள்ள மொத்த அலகுக் கூடுகள் =

$$= \frac{58{\cdot}45}{2{\cdot}163 \times (5{\cdot}64 \times 10^{-8})^3}$$

ஓர் அலகுக் கூட்டில் நான்கு NaCl மூலக்கூறுகள் உண்டு

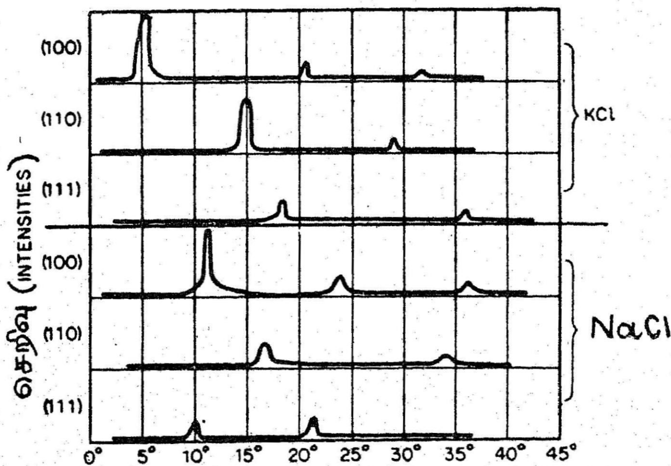
$$\therefore\ N = \frac{58{\cdot}45 \times 4}{2{\cdot}163 \times (5{\cdot}64 \times 10^{-8})^3} = 6{\cdot}02 \times 10^{23}/\text{மோல்}$$

பொட்டாசியம் குளோரைடு படிகம்

பொட்டாசியம் குளோரைடு படிகமானது சோடியம் குளோரைடு படிகத்துடன் ஒத்த வடிவமு (isomorphous)டையது. இதனுடைய முதல் வரிசை மீள் கதிரானது (100) தளத்திலிருந்து 5·3° படு கோணத்தில் கிடைக்கப்பெறுகிறது. (100) (110) (111) தளங்களின் முதல் வரிசை மீள் கதிர்களை ஆராய்ந்ததில், அவைகள் எளிய கன சதுர அமைப்பிற்கு வேண்டிய விகிதத்தைத் தந்தன. அவை கீழ்வருமாறு :

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$$

சோடியம் குளோரைடுவும், பொட்டாசியம் குளோரைடுவும் ஒத்த வடிவப் படிகங்களை உடையவை. சோடியம் குளோரைடு படிகம் முகப்பு மையக் கனசதுரப் படிக அமைப்பைக்கொண்டது.



படம் 2:19

அதில் சோடியம் அயனிகளைக்கொண்ட முகப்பு மையக் கனசதுரமும் குளோரின் அயனிகளைக்கொண்ட முகப்பு மையக் கனசதுரமும் ஒன்றுக்குள் ஒன்று ஊடுருவியிருக்கின்றன. ஆகையால் KCl-படிகமும் அம்மாதிரித்தானிருக்க வேண்டும். இரண்டு உப்புகளின் படிகங்களின் (100) தளங்களின் இடைதூர விகிதம் கீழ்க்கண்டவாறு கணக்கிடப்பட்டது. சோடியம் குளோரைடுவில் (100) தளத்தின் முதல் வரிசை மீள் கதிரின் படுகோணம் 5·9° என்றிருப்பதால்

$$\frac{d_{100}\ KCl}{d_{100}\ NaCl} = \frac{\sin 5{\cdot}9^\circ}{\sin 5{\cdot}3^\circ} = 1{\cdot}11$$

இரண்டு உப்புகளும் ஒரே கூட்டமைப்பைப் பெற்றிருந்தால் அவைகளின் மூலக்கூறு கன அளவுகளின் (molar volume) விகிதம் $= (1 \cdot 11)^3 = 1 \cdot 37$ என்றிருக்க வேண்டும். சோதனை செய்து அளந்து பார்த்ததில் இவ்விகிதம் 1·39 என்று தெரியவந்தது. ஆகையால் Kcl-படிகமும், Nacl-படிகத்தைப்போல முகப்பு மைய கனசதுர கூட்டமைப்பைப் பெற்றது என்பது தெளிவாகிறது. முகப்பு மையக் கூட்டமைப்பில் தளங்களின் இடைதூர விகிதம் :

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{2}{\sqrt{3}}$$

என்றிருக்க வேண்டும். இம்மாதிரி விகிதத்தை Kcl-படிகத்தின் மீட்சிக்கதிர் சரிவர உணர்த்தாததற்கான காரணம் பின்வருமாறு :

மீட்சியுறும் X-கதிர்களின் வலிமை அணு அல்லது அயனிகளின் எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கையைப் பொருத்தது. பொட்டாசியம் அயனியிலும், குளோரின் அயனியிலும், மொத்த எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை சமமாகவிருக்கிறது. அது பதினெட்டுக்குச் சமம். சமஎண் எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்டவையாதலால் அவைகளின் தளங்களால் மீட்சியுற்ற X-கதிர்கள் ஒரே வலிமையுள்ளதாகவிருக்கின்றன. பொட்டாசியம் அயனித் தளத்தின் மீள்கதிர், குளோரின் அயனித் தளத்தின் மீள்கதிருடன் குறுக்கிட்டு (interfere) இரண்டும் அழிகின்றன. ஆகையால்தான் பொட்டாசியம் குளோரைடுவில் (111) தளத்தின் மீள்கதிர் காணப்படுவதில்லை. சோடியம் குளோரைடுவில், சோடியம் அயனியின் எலெக்ட்ரான்களின் மொத்த எண்ணிக்கை 10. குளோரைடு அயனியின் எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கை 18. எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கையிலுள்ள வேறுபாட்டால் (111) தளத்தின் மீள்கதிர்கள், ஒன்றுக்கொன்று குறுக்கிட்டு முற்றிலும் அழியாமல் சிறிது வெளிவருகின்றன.

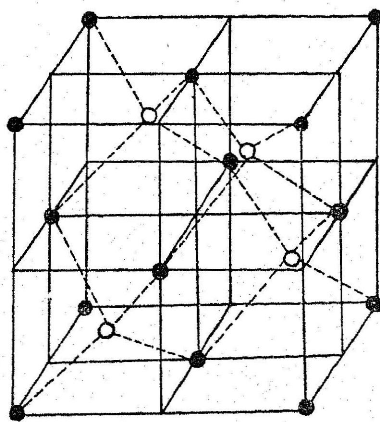
சின்க் பிளெண்ட் (Zinc blende)

சோடியம் குளோரைடு படிகம், பொட்டாசியம் குளோரைடு படிகம், சின்க் பிளெண்ட் படிகம் முதலிய மூன்றும் முகப்பு மையக் கனசதுரப் படிகக் கூட்டமைப்பைப் பெற்றவை. இவைகளின் கூட்டமைப்பு விளிம்பு விளைவு மீள்கதிரின் வலிமையிலிருந்து நிர்ணயிக்கப்பட்டிருக்கிறது. ஆனால் எல்லாக் கூட்டமைப்புகளையும் சுலபமாக இம்முறையால் அறிய முடியாது.

X-கதிர் விளிம்பு விளைவின் முதல் வரிசை (first order) மீட்சிக் கதிர்களின் ஆய்விலிருந்து சின்க் பிளெண்ட் படிகம் ஒரு முகப்பு மையக் கனசதுரக் கூட்டமைப்பைப் பெற்றதாகவிருக்க வேண்டுமெனத் தெரிகிறது. (110) தளங்களால் மீட்சியுற்ற கதிர்கள்,

$n = 1, 2, 3, 4$ முதலிய வரிசை X-கதிர் நிறமாலைகளில் ஒரே வலிமையுள்ளதாக இருக்கின்றன. இத்தளத்தில் சின்க் அணுக்களும், சல்ஃபர் அணுக்களும் காணப்படுகின்றன. ஆனால் (100) தளங்களில் மீட்சியுற்ற கதிர்களில் $n = 1, 3, 5$ வரிசை நிறமாலைகள் செறிவிழந்து காணப்படுகின்றன. இதிலிருந்து (100) தளங்களின் நடுவில் மற்றொரு தளம் இருப்பது தெரியவருகிறது. இரண்டு Zn அணுக்களடங்கிய (100) தளங்களின் இடையில் பாதி தூரத்தில் $\left(\frac{d}{2}\right)$ S - அணுக்கள் அடங்கிய மற்றொரு (100) தளமிருக்க வேண்டும். (111) தளங்களின் மீட்சி நிறமாலையை ஆய்ந்து பார்க்கும்பொழுது $n = 2, 6$ வரிசை நிறமாலைகள் செறிவிழந்து காணப்பட்டன. இதிலிருந்து இரண்டு Zn (111) தளங்களின் இடையில் கால் $\left(\frac{d}{4}\right)$ தூரத்தில் S - அணுக்களடங்கிய மற்றொரு (111) தளம் காணப்பட வேண்டும். அல்லது இரண்டு S - அணுக்களடங்கிய (111) தளத்திற்கிடையில் $\left(\frac{d}{4}\right)$ தூரத்தில் Zn அணுக்களடங்கிய (111) தளமொன்று செருகப்பட்டிருக்க வேண்டும்.

Zn அணுக்களை மாத்திரம் எடுத்துக்கொண்டால் அவைகள் முகப்பு மையக் கனசதுரக் கூட்டமைப்பில் காணப்படுகின்றன. அதுபோலவே S - அணுக்களை மாத்திரம் பெற்ற கூட்டமைப்பும் முகப்பு மையக் கனசதுரக் கூட்டமைப்பாகவே உளளது. ஒவ்வொரு S - அணுவைச் சுற்றிலும் நான்கு Zn அணுக்கள் டெட்ரஹீட்ரன் (tetrahedron) அமைப்பின் மூலையில் உள. ஒவ்வொரு Zn அணுவைச் சுற்றிலும் நான்கு S-அணுக்கள் டெட்ரஹீட்ரன் அமைப்பின் மூலையில் உள.



படம் 2.20
சின்க் பிளெண்ட் படிகக் கூட்டமைப்பு

X-கதிர் நிறமாலையின் செறிவு (Intensity)

படிகத்தின் புறவெளிக் கூட்டமைப்பை ஒருவாறு X-கதிர் விளிம்பு விளைவிலிருந்து அறியலாம். ஒவ்வொரு கூட்டிலுள்ள

அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையை அடர்த்தியிலிருந்து கணக்கிடலாம். அலகுக் கூட்டின் பரிமாணத்தையும் அறியலாம். ஆனால் கூட்டில் அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகள் எவ்வாறு அமைக்கப்பட்டுள்ளன என்பதைச் சிக்கலான மூலக்கூறுகளில் அறிவது கடினம். எளிய மூலக்கூறுகளில் இதைச் சுலபமாகக் கண்டுபிடிக்கலாம். கூட்டு அமைப்பினுள் (lattice) அணுக்களின் அமைப்பைச் சரிவர புரிந்துகொள்ள வெவ்வேறு தளங்களின் மீட்சியின்போது X-கதிர் நிறமாலையின் செறிவை அறிந்துகொள்வது அவசியம்.

ஒவ்வொரு அணுவிற்கும் சிதறல் (scattering) குணகம் (factor) ஒன்று உண்டு. இதை 'f' என்ற குறியால் காட்டுவது வழக்கம். இது தனிமத்தின் தனி அணுவின் X-கதிர் சிதறலின் சராசரி வீச்சு (amplitude)க்குச் சமம். 'f' ஆனது X-கதிரின் அலைவு நீளமான λ-க்கும், படுகோணமான (incident angle) θ-க்கும் ஏற்றுற்போல் மாறும். படுகோணம் சிறியதாகவிருப்பின் 'f'-ன் மதிப்பு தனிமத்தின் அணு எண்ணிற்குச் சற்றேறக்குறையச் சமமாகிவிடுகிறது. ஆனால் $\frac{\text{Sin}\ \theta}{\lambda}$ அதிகரித்தால் 'f' ன் மதிப்பு குறைகிறது.

$$f = \int_{O}^{\alpha} W\ (r)\ \frac{\text{Sin}\ \phi}{\phi}\ dr$$

W (r) dr என்பது அணுவின் நடுவிலிருந்து 'r' ஆரமுள்ள கோளத்திற்கும் r+dr ஆரமுள்ள கோளத்திற்கும் இடையேயுள்ள சராசரி எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கையாகும். அல்லது மேலே கூறிய இரண்டு கோளங்களுக்குமிடையில் ஓர் எலெக்ட்ரானைக் கண்டுபிடிக்கக்கூடிய நிகழ்ச்சித்தகவாகும் (probability).

$$\phi = \frac{4\ \pi\ r\ \text{Sin}\ \theta}{\lambda}$$

மேலே கூறிய நிகழ்ச்சித்தகவை அலை இயக்கவியலி (wave mechanics)லிருந்து கணக்கிடலாம். சமன்பாட்டிலிருந்து கிடைக்கப்பெற்ற சிதறல் குணகமானது, சோதனை வாயிலாகக் கிடைத்த குணக மதிப்பை ஒத்திருக்கிறது.

நடைமுறையில் கிடைக்கப்பெறும் படிகங்கள் முழுமை பெற்றதாகவிரா. முழுமை பெற்ற படிகங்கள் யாவும் கணிதமுறையில் குற்றமற்ற முகப்புகளைப் பெற்றதாகவிருக்கும். ஆகையால் மீட்சியுற்ற ஒளிச்செறிவை அளக்கும்பொழுது குற்றமற்ற முழுமை பெற்ற சிறிய படிகத்தை ஆய்வுக்கு எடுத்துக்கொள்வது வழக்கம். இதை

மொசாயிக் (mosaic) படிகமென்பர். படிகம் சிறியதாக விருப்பதால் அளவைக் கோணங்கள் சிறு மாறுதலுக்கே உட்பட்டிருக்கும். மீட்சியுற்ற ஒளிக்கற்றையின் செறிவு 'R' என்ற தொகையீட்டு மீட்சியால் (integrated reflection) அளக்கப்படுகிறது. சோதனை முறையில்

$$R = \frac{E\,\omega}{I} \quad —(1)$$

E—மொத்த மீட்சியுற்ற ஆற்றல்

ω—படிகத்தின் சுழற்சிக் கோணவேகம் (angular velocity)

I—ஒரு விநாடியில் படிக முகப்பின்மேல் விழும் மொத்தப் படு கதிர் வீசல் (incident radiation)

R-ன் மதிப்பை அறிமுறையால் (Theoretical consideration) கீழ்க் கண்டவாறு கணக்கிடலாம். h k l என்ற தளத்தின் R-மதிப்பு கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

$$R\,(h\,k\,l) = \frac{N^2\,e^4}{m^2\,c^4} \left| F\,(h\,k\,l) \right|^2 \frac{\lambda^3}{2\mu\,\mathrm{Sin}^2\,\theta}\,P \quad —(2)$$

N—படிகத்தில் ஒரு க.செ.மீ.ல் உள்ள அலகுக்கூடுகளின் எண்ணிக்கை.

e—எலெக்ட்ரானின் மின்சுமை

m—அணுவின் நிறை

c—ஒளியின் திசைவேகம்

λ—X-கதிரின் அலை நீளம்

P—முனைவுகொள் குணகம் (Polarization factor)

μ—படிகப்பொருளின் கதிர்களை உறிஞ்சும் குணகம் (absorption coefficient)

θ—படுகோணம்

F (h k l)—அமைப்புவீச்சு (structure amplitude)-ஏதாவதொரு (h k l) தளத்தின் சிதறலின் அமைப்புவீச்சு

சோதனைமுலம் (1)-வது சமன்பாட்டிலிருந்து ஒருதளத்தின் R (h k l) மதிப்பு முதலில் கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது. இம்மதிப்பை இரண்டாவது சமன்பாட்டில் புகுத்தி F (h k l) மதிப்பைக் கண்டுபிடிக்கலாம். (2) வது சமன் பாட்டில் மற்றவைகள் எளிதில் கண்டுபிடிக்கக் கூடியவை.

அணுசிதறல் குணகத்திலிருந்து x, y, z, என்ற மூன்று ஆயங்களின் அடிப்படையில் அலகுக்கூட்டிலிருக்கும் அணுக்களின் இருப்பிடத்திலிருந்தும், அமைப்பு வீச்சான F (h k l) யைக் கீழேயுள்ள சமன்பாட்டின் வாயிலாக அளக்கலாம்.

$$| F (h k l) |^2 = (f_A \text{Cos} \phi A + f_B \text{Cos} \phi B + ...)^2 + (f_A \text{Sin} \phi A + f_B \text{Sin} \phi B + ...)^2 \quad — (3)$$

A, B — அணுக்களைக் குறிக்கின்றன

ϕ — இரு அலைத்தொடர்களின் கட்டவேறுபாடு (phase difference) (இது ஆயங்களிலிருந்து க ண க் கி ட ப் படுகிறது)

f — அணுக்களின் சிதறல் குணகம் (Scattering factor)

(2) ஆவது சமன்பாடும் (3) ஆவது சமன்பாடும் கொடுக்கும் $| F (h k l) |^2$ மதிப்பு ஒன்ருகவிருந்தால் அது சரியென எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. இதிலிருந்து கூட்டமைப்பில் அணுவிருக்கும் இடங்கள் சரிவரக் கண்டு பிடிக்கப்படுகின்றன.

∴ போரியர் தொகுப்பும் (Fourier synthesis) படிக அமைப்பும்

முதல் முதலில் டபிள்யூ. எச். பிராக் (W. H. Bragg) என்ற விஞ்ஞானி 1915 ஆம் ஆண்டில் சுருக்கமாகக்கூறிய இம்முறை பின்னுல் டபிள்யூ. எல். பிராக் (W. L. Bragg) என்பவரால் 1929ஆம் ஆண்டில் விரிவாக்கப்பட்டது. இம்முறை முதலில் அணேவு சிலி கேட்டுகளின் (complex silicates) அமைப்பை ஆராயப் பயன் படுத்தப்பட்டது. தற்பொழுது சிக்கலான அங்ககசேர்மங்களின் (organic compounds) படிக அமைப்பை ஆராய இம்முறை பெரிதும் பயன்படுகிறது.

ஒரு படிகத்தினுள் ஒரு குறிப்பிட்ட அமைப்பு திருப்பித்திருப்பி வருவதைக் காண்கிறோம். இதனுல் X-கதிர் சிதறல் (scattering) சற்று சிக்கலாகவும் அதிகமாகவும் காணப்பட்டாலும் அவைகளுள் பொழுது நிகழ்வு (periodicity) இருப்பதையும், அவை மூன்று பரிமாணங்களின் (dimensions) சார்புடையதாக இருப்பதையும் காணலாம்.

x என்ற ஓர் ஆயத்தைக் கொண்ட பொழுது நிகழ்வை உணர்த்தும் எளிய ஃ போரியர் தொகுப்பு கீழ்வருமாறு :

$$F (x) = A_O + A_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{a} + \alpha_1\right) + A_2 \cos\left(\frac{4\pi x}{a} + \alpha_2\right) + A_3 \cos\left(\frac{b\pi x}{a} + \alpha_3\right) +$$

$$= \sum_{n=o}^{\infty} A_n \cos\left(\frac{2\pi n x}{a} + \alpha_n\right) \quad — (1)$$

α — ஒவ்வொரு காஸ் (cos) உறுப்பின் கட்டம் (phase)

a — பொழுது நிகழ்வின் இடைதூரம்

A — வீச்சு (amplitude)

X-கதிர் சிதறலுக்கு எலெக்ட்ரான்களே முக்கியகாரணமாகும். ஆகையால் இச்சமன்பாட்டை அடிப்படையாகக்கொண்டு எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியை x, y, z—என்ற மூன்று ஆயங்களின், ஃபோரியர் தொகுப்பிலிருந்து கணக்கிடலாம். அலகுக்கூட்டில் a, b, c என்ற பக்கங்கள், x, y, z என்ற ஆயங்களுக்கு முறையே இணையாக (parallel) இருப்பதாக எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. எடுத்துக் கொண்ட படிகத்தின் ஒருபுள்ளியில் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி

$$P(x\,y\,z) = \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} A\,(h\,k\,l)$$

$$\cos\left(\frac{2\pi\,h\,x}{a} + \frac{2\pi\,k\,y}{b} + \frac{2\pi\,l\,z}{c} + \alpha h\,k\,l\right) \quad — \quad (2)$$

A (h k l) என்பது வீச்சாகும். இஃது அலகுக்கூட்டின் அமைப்பு வீச்சையும் (structural amplitude) கன அளவையும் சார்ந்தது.

இட வலமையம் (centre of inversion) உடைய படிகத்திற்கு (ஒத்த முகப்புகளை எதிர் எதிராகக்கொண்ட சீர்மை மையமானது இட வலமையம் எனப்படும்) அம்மையத்தை ஆயத்தின் ஆரம்பமாக எடுத்துக்கொண்டால் மேலுள்ள சமன்பாட்டைக் கீழுள்ளவாறு எழுதலாம்.

$$P(x\,y\,z) = \frac{1}{V} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} F\,(h\,k\,l)$$

$$\cos 2\pi \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c}\right) \quad — \quad (3)$$

V — அலகுக்கூட்டின் கனஅளவு
F (h k l) — அமைப்பு வீச்சு

இச்சமன்பாட்டின் உதவியால் முப்பரிமாணத்தில் எவ்வாறு எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி புறவெளி முழுவதும் வேறுபாடு அடைகிறது என்பதைச் சித்தரிக்கலாம். அணுக்களிருக்குமிடத்தில்தான் எலெக்ட்ரானிருக்குமாதலால், எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியிலிருந்து அணுவின் இடத்தை ஆயத்தின் அடிப்படையில் சரிவரக்குறிக்கலாம்.

கடைசியில் கொடுக்கப்பட்ட (3) ஆவது சமன்பாடுக்கு மும்மை ஃபோரியர் தொகுப்புச் சமன்பாடு எனப்பெயர். இதைச் சரிவரப் பயன்படுத்தி எல்லா மதிப்புகளையும் பெறவேண்டுமானால் கணக்கிலடங்கா செறிவு அளவைகள் (intensity measurements) வேண்டியிருக்கும். இதைத் தவிர்க்க இரட்டை ஃபோரியர் தொகுப்பு ஒன்று, ஒவ்வோர் ஆயத்திற்கும் இணையாகவுள்ள தளத்தை எடுத்துக்

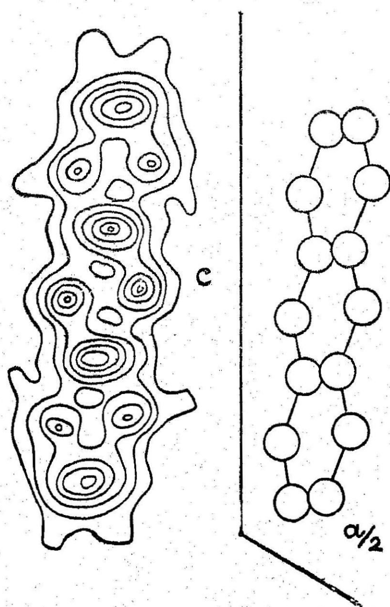
கொண்டு கணக்கிடப்படுகிறது. x-ஆயத்திற்கு இணையாகவுள்ள தளத்தை எடுத்துக்கொண்டால் மற்ற இரண்டு ஆயங்களின் தளத்தில் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி

$$F(yz) = \frac{1}{C} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} F(okl) \cos 2\pi \left(\frac{ky}{b} + \frac{lz}{c}\right)$$

C – தளத்தின் குறுக்குப் பரப்பு

இதுபோலவே மற்ற இரு ஆயங்களுக்கும் இணையாகவுள்ள தளத்தை எடுத்துக் கொண்டு இம்மாதிரிச் சமன்பாட்டைப்பெறலாம். F (h k l) வீச்சின்குறி நேர்மறையா (+ve) அல்லது எதிர்மறையா (—ve) என்று தெரிந்தபிறகு சுமார் நூறு செறிவு அளவைகளைக் கொண்டு ஃ போரியர் தொகுப்பிலிருந்து அணுக்களின் இருப்பிடத்தைக் கண்டறிவது கடினமல்ல. எலெக்ட்ரானின் செறிவானது கான்டூர் (cantour) படத்தின் வாயிலாக உணர்த்தப்படுகிறது. ஒத்த எலெக்ட்ரான் செறிவுள்ள இடங்களைக் கான்ட்டூர் கோடுகள் இணைக்கின்றன.

மேலே கூறியவாறு ஆன்த்ரசீன் (anthracene) சேர்மத்திற்குக் கான்ட்டூர் படத்தைப் பெற்றவர் ஜெ. எம். ராபர்ட்சன் (J. M. Robertson—1933) ஆவார். படம் (2-21) லிருப்பது b-ஆயத்திற்கு இணையான தளத்தின் கான்ட்டூர் படமாகும். அதிக எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியுள்ளவிடத்தில் கார்பன் அணுக்கள் உள. அதிகக் கோடுகள் உள்ள இடம் இரண்டு கார்பன் அணுக்கள் ஒன்றேடொன்று இருப்பதைக் காட்டுகின்றன. பக்கத்துப்படம் a, c, ஆயங்களில் அலகுக்கூடு இருப்பதைக் காட்டுகிறது. ஹைட்ரஜன் அணுக்களில் குறைந்த எலெக்ட்ரான்கள் இருப்பதால் ஒளிச்சிதறல் குறைவு. அதன் இடத்தை மானசீகமாகத்தான் குறிக்கலாம்,



படம் 2.21
ஆன்த்ரசின் (anthracene) சேர்மத்தின் எலெக்ட்ரான் செறிவு.

ஆன்த்ரசீன் மூலக்கூறு தட்டையாக a c தளத்தில் படுத்திருக்க வில்லை. b-ஆயத்தின் வழியாக நோக்கும்பொழுது அது சற்று நொடித்தாற்போல் காணப்படுகிறது. a, c, ஆயங்களுக்கு இணை யாகக் கான்ட்டூர் படங்கள் வரைந்து கடைசியில் முழுமை பெற்ற சரியான ஆன்த்ரசீன் மூலக்கூறுவின் முப்பரிமாண தோற்றத்தைப் பெறலாம்.

ஒத்த பண்புகளைக்கொண்ட படிகங்களை எடுத்துக் கொண்டால் ஒரு சில சிதறல் மையங்கள் (centres) தான் வேறுபடும். உதாரண மாகப் படிகாரங்களில் (alums) இத்தத்துவத்தைச் சுலபமாகப் பயன் படுத்தலாம். பொட்டாசியம் ஆலத்தையும், சீசியம் ஆலத்தையும் எடுத்துக்கொண்டால் சீசியத்தின் அணு எண் பொட்டாசியத்தின் அணு எண்ணைவிட அதிகமானது. ஆகையால் அமைப்பு வீச்சான F (h k l) சீசியத்திற்கு அதிக நேர் (positive) மதிப்பைப் பெற் றிருக்கிறது. சீசியம் அணுவினால் மீட்சியுற்ற கதிரின் செறிவு அதிக மாகவிருப்பதால் F (h k l) மதிப்பு அதிக நேர் (+) மதிப்பைப் பெற்றிருக்கிறது. இம்மாதிரியான தத்துவத்தைப் பயன்படுத்தி தாலோசயானின் (phthalocyanin) படிக அமைப்பில், அதன் மூலப் பொருளிற்கும், நிக்கல் பதிலீடு செய்தபொருளிற்கும் ஒப்பிட்டு ஃபோரியர் தொகுப்பின் உதவியால் ஜே. எம். ராபர்ட்சன் (J. M. Robertson) என்பவர் 1936ஆம் ஆண்டில் அதன் உள்ளமைப்பைச் சரிவரக்கண்டு பிடித்தார். இதற்குப்பிறகு இம்முறையைப் பயன் படுத்திப் பல அங்ககச் சேர்மங்கள் ஆராயப்பட்டன.

பாட்டர்சன்—ஹார்கர் தொகுப்பு (Patterson—Harker synthesis)

1935 ஆம் ஆண்டில் ஏ. எல். பாட்டர்சன் (A. L. Patterson) என்பவரும், 1936ஆம் ஆண்டில் பி. ஹார்கர் (P. Harker) என்பவரும் இத்தொகுப்பு முறையால் படிக அமைப்பை ஆராய்ந்தனர். இச்சமன் பாட்டில் மும்மை (triple) ஃபோரியர் தொகுப்பிலுள்ள அமைப்பு வீச்சான F (h k l) உறுப்பானது $|F(hkl)|^2$ என்ற ஈருடுக்கு (Square) உறுப்பால் பதிலீடு செய்யப்பட்டிருக்கிறது. இந்தவர்க்கமா (square)க்கப்பட்ட வீச்சு (amplitude) X-கதிர்மீட்சியின் செறிவுக்கு நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கிறது.

$$P(xyz) = \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} \left| F(hkl) \right|^2 \cos\left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c}\right)$$

பாட்டர்சன் தொகுப்பில் P (x y z) ன் மேல்மட்டமதிப்பு புற வெளிக்கூட்டமைப்பின் அணுக்களின் இரட்டை (Pair) களுக்கிடை யேயுள்ள தூரத்தைக் காட்டுகிறது.

படிகத்தில் இரட்டைச் சீர்மை அச்சு ஒன்றிருப்பின் பாட்டர்சன் சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம் :

$$P(o\,y\,z) = \sum_k \sum_l \cos\left(\frac{ky}{b} + \frac{lz}{c}\right) \left\{\sum_h \; |F(h\,k\,l)|^2\right\}$$

ஒவ்வொன்றிலும் கூட்டுத்தொகையானது முன்போலவே $-\infty$ லிருந்து $+\infty$ வரை இருப்பதாகக் கொள்ளவேண்டும். மற்றச் சீர்மை உறுப்புகள் படிகத்திலிருந்தால் இம்மாதிரியே சமன்பாட்டை எளிய தாக்கலாம். தொகுப்பின் முடிவுகளைக் கான்டோர் படமாக வரைந்தால், தோன்றுமிடத் (origin) திற்கும், செறிவுமேல் மட்டத்திற்கும் (Maximum) இடையேயுள்ள தூரம், அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள முக்கியதூரத்தைக் கொடுக்கும். இம்மாதிரி கிடைக்கப்பெற்ற படிக அமைப்பை, பிறகு சாதாரண ஃபோரியர் தொகுப்பு முறையால் திருத்தலாம். இம்முறையைப் பயன்படுத்தி ஈ. ஜி. காக்ஸ் (E. G. Cox) என்பவர் பென்ட்டா எரித்ரிட்டாலின் (Pentaerythritol) அமைப்பை வருவினர்.

எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவும், படிகமும் (Electron diffraction and crystals)

சாதாரணமாகக் கிடைக்கப்பெறும், ஒற்றைப் படிகத்தின் படிக அமைப்பைப்பெற, X-கதிர் விளிம்பு விளைவே, எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவைவிடச் சிறந்தது. ஏனெனில், வெற்றிடத்தில் (invacuo) படிகத்தை எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவு சோதனைக்கு வாய்ப்பாக வைப்பது கடினம். மேலும் ஒற்றைப்படிக விளிம்புவிளைவின் பயனாகக் கிடைத்த முடிவுகளிலிருந்து படிக அமைப்பை வருவுதலும் கடினம். மெலிந்த புறப்பரப்பு ஏடு (thin surface film)களையும் நுண்ணிய படிகங்களையும், ஆராயவேண்டுமானால் X-கதிர் விளிம்பு விளைவுச் சோதனைகளைவிட, எலெக்ட்ரான் விளிம்புவிளைவுச் சோதனைகளே சிறந்தவை. $Cr_{23}\ C_6$ என்ற குரோமியம் கார்பைடு சேர்மத்தின் கூட்டமைப்பைக் கண்டுபிடிக்க, எலெக்ட்ரான் விளிம்புவிளைவும், எலெக்ட்ரான் மைக்ராஸ்கோப்பும் பயன்பட்டன. இதிலிருந்து ஒரு μ-வுக்குக் குறைவாகக் குறுக்களவுள்ள படிகங்களை, குறிப்பாக 1000A° குறுக்களவுள்ள மெலிந்த படிகங்களை ஆராய எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவும், எலெக்ட்ரான் மைக்ராஸ்கோப்பும் சேர்ந்த சோதனை தேவையெனப்படுகிறது. உலோகங்களின் ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தையும் (Oxidation), AgBr போன்ற படிகத்தின் சிதைவையும் அறிய எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவு பயனுள்ளதாக இருக்கிறது.

நியூட்ரான் விளிம்பு விளைவு (Neutron diffraction)

ஒரே திசை வேகமுள்ள நியூட்ரான் கற்றை (beam) களைத் தோற்றுவிப்பது எளிது. இதன் அலைநீளம் (λ) நியூட்ரானின் நிறை

யையும், அதன் திசைவேகத்தையும் பொருத்தது. டிபிராக்லி (de Broglie) சமன்பாட்டின்படி $\lambda = \frac{h}{mv}$ (h என்பது பிளாங்க்மாறிலி, m என்பது நியூட்ரானின் நிறை. v என்பது அதன் திசைவேகம்). $3{\cdot}9 \times 10^5$ செ. மீ. / விநாடி வேகம் அதாவது 0·08 ev இயக்க ஆற்றலைக் கொண்ட, நியூட்ரானின் அலைநீளம் 1·0A° க்குச் சமம். X-கதிரின் விளிம்பு விளைவைக் கொடுப்பது ஆர்பிடல் எலெக்ட்ரான்களாகும். X-கதிர் விளிம்பு விளைவில் அணுவின் உட்கரு பங்கு கொள்வதில்லை.

நியூட்ரான் அலைகளின் விளிம்பு விளைவு என்பது (1) நியூட்ரானும் அணுவின் உட்கருவும் சேரும்பொழுது உண்டாகும் சிதறலினாலும் (2) அணு அல்லது அயனியின் காந்தத்திருப்புத் திறமும் (magnetic moment), உட்புகும் நியூட்ரானின் காந்தத் திருப்புத்திறமும் ஒன்றோடொன்று இடையீடு (interaction) செய்வதால் ஏற்படும் காந்தச்சிதறலா (magnetic scattering) லும், ஏற்படுவதாகும்.

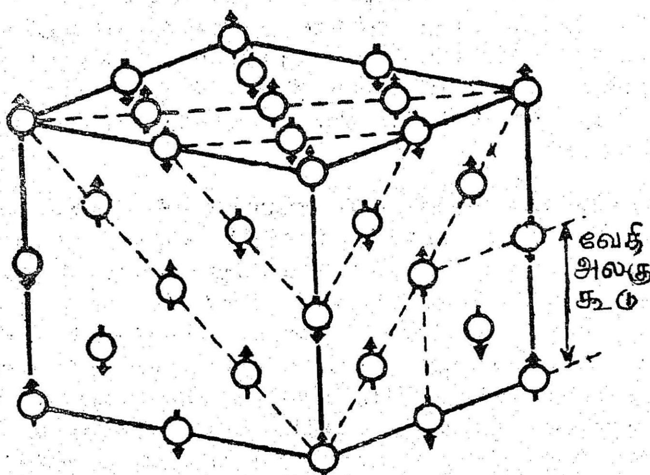
படிகத்திலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவின் இடத்தை X-கதிர் விளிம்பு விளைவாலும், எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவாலும், கண்டுபிடிப்பது அரிதாகும். ஏனெனில், ஹைட்ரஜன் அணுவின் சிதறல், மற்ற அணுக்களின் சிதறலுடன், ஒப்பிடுங்கால் மிகச்சிறிய அளவேயாகும். ஆனால் நியூட்ரான் அலைகளை ஹைட்ரஜன் உட்கரு நன்றாக் சிதறச்செய்கிறது. இக்காரணத்தால் நியூட்ரான் விளிம்பு விளைவைப் பயன்படுத்தி UH_3, KHF_2, முதலியவைகளின் உள்ளமைப்பை ஆராயமுடிகிறது. பனிக்கட்டியில் ஹைட்ரஜன் அணுவின் அமைப்பையும், பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட்டில் ஹைட்ரஜன் அணுவின் இடத்தையும் கண்டறிய, நியூட்ரான் விளிம்பு விளைவு பயன்படுத்தப்பட்டது.

விளிம்பு விளைவால் வெளிவரும் நியூட்ரான்களை, 10_B (n, α) விளைவின் உதவியால், போரன் டிரை ஃபுளூரைடு சேர்மத்தைப் பயன்படுத்தி அளக்கிறார்கள். மற்றொரு முறையில் மெல்லிய இண்டியம் தகட்டைப் பயன்படுத்துகிறார்கள். இண்டியத்தின்மேல் நியூட்ரான் மோதியவுடன், β-துகள்களை வெளிவிடும் ஐசோடோப் ஒன்று விளைகிறது. இதனுடைய கதிர்வீசலை ஒளிப்படத்தின்மேல் விழச்செய்யலாம். நியூட்ரான் விளிம்பு விளைவின் சிக்கல் யாதெனில் அதனால் விளைந்த வேண்டாத ஒளிச்சிதறல்கள் அதிகமானவை. இதைத்தவிர்க்க மிகநுட்பமான சாதனங்கள் தேவைப்படும். ஆகையால் சாதாரண சோதனைகளுக்கு X-கதிர் விளிம்பு விளைவையே விஞ்ஞானிகள் அதிகமாக நாடுகிறார்கள்,

பாராகாந்தப் (paramagnetic) படிகங்களில், அணுக்களின் காந்தத்திருப்புத்திறம் ஒருவகைப்படுத்தி இல்லாததால் நியூட்ரான் விளிம்புவிளைவு பலதரப்பட்டதாகவிருக்கிறது. இதில் மேல்மட்ட (maximum) மீட்சிக்கதிர்களைக் கண்டறிவது கடினமாகவுளது.

ஃபெர்ரோகாந்த (ferromagnetic) பொருள்களில் காந்தத் திருப்புத்திறம் ஒருவகைப்படுத்தி அமைந்திருப்பதால், பக்கத்து அணுக்களின் முடிவு சுழற்சி (resultant spin) இணைவு (parallel)ள்ள தாக விருக்கிறது.

எதிர் ஃபெர்ரோ காந்தப் (antiferromagnetic) பொருள்களில் காந்தத்திருப்புத்திறமுள்ள அணுக்களோ, மூலக்கூறுகளோ, நேரும்



படம் 2.22

நியூட்ரான் விளிம்பு விளைவு—MnO வின்காந்த அமைப்பு. காந்த அலகுக்கூட்டின் நீளத்திலும் இருமடங்கானது.

எதிருமாக, ஆனல் ஒழுங்கான முறையில், வைக்கப்பட்டுள்ளன. நியூட்ரான் விளிம்பு விளைவுச் சோதனைகள் மேலேகூறிய காந்தப் பொருள்களை வேறுபடுத்திக்காட்டுவதுடன், படிகத்தினுள் முடிவு சுழற்சிகள் எவ்வாறு ஏற்பட்டுள்ளன என்பதையும் காட்டுகிறது. உதாரணமாக மாங்கனஸ் ஆக்சைடு (MnO)வை எடுத்துக்கொள் வோம். இது ஓர் எதிர் ஃபெர்ரோ காந்தப்பொருள். இதன்படிக அமைப்பு, சோடியம் குளோரைடு அமைப்பை ஒத்ததாகும். நியூட்ரான் விளிம்பு விளைவின் பயனுகைக்கிடைத்த காந்த அமைப்பு படம் (2—22)ல் இருக்கிறது. இது MnO வின் காந்த அமைப்பைக் காட்டுகிறது. மாங்கனஸ் அயனி (Mn^{+2}) யின் எலெக்ட்ரான்

அமைப்பு $3s^2\ 3p^6\ 3d^5$ ஆகும். ஐந்து 3d எலெக்ட்ரான்களும் ஜோடி சேராமல் தனித்திருக்கின்றனவாதலால் அவைகளின் காந்தத் திருப்புத்திறம் $= 2\sqrt{\frac{5}{2}\left(\frac{5}{2}+1\right)} = 5{\cdot}91$ போர்மாக்னெட்டான் (Bohr magnetons) கள் ஆகும். (111) தளங்களை எடுத்துக் கொண்டால் ஒவ்வொரு தளத்திலுமுள்ள Mn^{+2} அயனிகள் ஒரே திசையில் முடிவு சுழற்சியை யுடையதாக விருக்கின்றன. ஆனால் ஒரு தளத்திலுள்ள அயனிகளின் திசை அடுத்துள்ள தளத்தின் அயனிகளின் திசைக்கு எதிர் திக்கிலிருக்கிறது. (100) தளத்தை எடுத்துக்கொண்டால் பக்கத்திலிருக்கும் அயனிகளே நேர் திக்கிலும், எதிர் திக்கிலும், மாறி மாறிவைக்கப்பட்டிருப்பதைக் காணலாம்.

காந்த அலகுக் கூட்டின் நீளமானது, வேதி அலகுக் கூட்டின் நீளத்திற்கு இரு மடங்கானது என்பது குறிப்பிடத்தக்கது.

ஒளியியல் பண்புகள் (Optical properties)

கனசதுர உருவமுடைய படிகங்களும், உருவமற்ற (amorphous) பொருள்களும் திடநிலையில் எல்லாத் திக்குகளிலும் ஒரே பண்புடைய வையாக இருக்கின்றன. இப்பொருள்களை ஐசோடிரோபிக் (Isotropic) எனக் கூறுவது வழக்கம். கனசதுர உருவமில்லாத மற்ற படிக திடப்பொருள்களின் பண்புகள் படிகத்தினுடைய ஆயத் திற்குத் (coordinate) தக்கவாறு மாறும் இயல்புடையவை. இவைகளை அனிசோடிராபிக் (anisotropic) படிகங்கள் என்று கூறுவது வழக்கம்.

அனிசோடிராபிக் படிகத்தின் வழியே ஒளிக்கதிர் செல்லும்போது இரண்டு பிரிவுகளாகப் பிரிந்து ஒவ்வொரு பிரிவும் வெவ்வேறு வழியைப் பின்பற்றுகிறது. மேலும் இவ்விரண்டு பிரிவுகளின் திசை வேகங்களும் (velocities) வெவ்வேறானவை. ஆகையால் வெவ்வேறு அளவில் அவைகளின் கதிர்கள் ஒளிவிலகலுக்கு உட்படுத்தப் படுகின்றன. இதற்கு இரட்டை ஒளிவிலகல் (double refraction or birefringence) எனப்பெயர். ஐஸ்லண்ட் ஸ்பார் (Iceland spar) என்று கூறப்படும் கால்சியம் கார்பனேட்டு படிகம் இரட்டை ஒளி விலகலைக் கொடுக்கிறது. இம்மாதிரியான இரட்டை ஒளி விலகலைக் கனசதுர படிகமல்லாத மற்ற எல்லாப் படிகங்களிலும் காணலாம்.

ஒவ்வொரு படிகத்திற்கும் ஒன்று அல்லது இரண்டு திக்குகளில் பண்புகள் ஒழுங்குமுறையிலிருக்கும். இந்தத் திக்கு அல்லது கோட்டிற்கு இணையாக ஒளி படிகத்தின் வழியே சென்றால் ஒற்றை ஒளி விலகல்தான் ஏற்படும். இரட்டை ஒளி விலகல் ஏற்படுவதில்லை. இக்கோட்டை ஒளி அச்சு (optic axis) என்பர். டெட்ரகனல்,

அறுகோணம், ராம்போ ஹீட்ரல் முதலிய வகைகளைச் சார்ந்த படிகங்களில் ஓர் ஒளி அச்சுதான் உண்டு. ஆனால் ராம்பிக், மானோ கிளினிக், டிரை கிளினிக் என்ற வகைகளைச் சார்ந்த படிகங்களில் இரு அச்சுகள் (biaxial) உண்டு. அச்சுகளிருக்கும் திக்குகளுக் கிணையாக ஒளிக்கதிர்கள் படிகத்தில் புகும்பொழுது இரட்டை ஒளி விலகல் இரா.

ஒற்றை ஒளியச்சுள்ள படிகத்தை எடுத்து, ஒளி அச்சுக்கு 90°ல் வெட்டி அப்பகுதி (section)யின் வழியாகத் தளவிளைவுற்ற (polarized) வெள்ளை ஒளியைச் செலுத்தி, நிக்கல் பட்டக (Nicol prism) த்தின் வழியாக நோக்கினால், குறுக்கீட்டு விளைவினால் (interference) ஏற்பட்ட ஒரு மைய (concentric) வட்டங்கள் பல காணப் படுகின்றன. வட்டங்கள் யாவும் பல நிறங்கொண்டவை. வட்டங் களுக்கு நடுவில் ஒரு கருப்பு குறுக்கிணை (cross) கோடு காணப் படுகிறது. நிக்கல் பட்டகத்தை இப்பொழுது 90°க்குச் சுழற்றினால் கருப்புக் குறுக்கிணை கோடு வெள்ளையாக மாறுகிறது. வட்டங்களின் நிறங்கள் யாவும் அவைகளின் நிரப்பு (complementary) நிறங்களாக மாறுகின்றன. இரு அச்சுகள் கொண்ட படிகத்தை எடுத்துக் கொண்டு, இரு அச்சுகளுக்கிடையிலுள்ள கோணத்தைச் சம பாதியாகப் பிரிக்கும் ஒரு கோட்டை வரைந்து, அதற்கு 90°ல் படிகத்தை வெட்டி, அப்பகுதியின் வழியாகத் தளவிளைவுற்ற வெள்ளை ஒளியைச் செலுத்தி, முன்போலவே நிக்கல் படிகத்தின் வழியாக நோக்கினால் இரண்டு குறுக்கிணை கோடுகளும், ஒரு மைய நீள் வட்டவளையங்கள் (ellipses) பலவும் காணப்படுகின்றன. நிக்கல் பட்டகத்தை 90°க்குச் சுழற்றினால் முன்போலவே நிறங்களில் மாற்றமேற்படுகிறது.

3. ஒத்த வடிவுடைமையும் - பல் வடிவுடைமையும்

(Isomorphism and polymorphism)

டால்டன் அணுக் கொள்கையை வெளியிடும்போது தனிமங்களின் சமான எடைஎண் (equivalent weight) தான் விஞ்ஞானிகளுக்குத் தெரிந்திருந்தது. பிறகு மூலக்கூறுக் கொள்கை வெளியிடப்பட்டது. கானிசாரோ (Cannizzaro) என்ற விஞ்ஞானி 1858ஆம் ஆண்டிலும் அதற்குப் பிறகும் தனிமங்களின் ஆவியாகக் கூடிய சேர்மங்களின் மூலக்கூறெடைகளை, ஹைட்ரஜனின் அணு எடைஎண்ணை அலகாகக்கொண்டு, கணக்கிட்டறிந்தார். ஒரு தனிமத்தின் அணு எடைஎண்ணைக் கண்டறிய வேண்டுமானால், அத்தனிமத்தின் சேர்மங்களில் பலவற்றை ஆவியாக்கி அவைகளின் மூலக்கூறு எடைஎண்கள் முதலில் கண்டுபிடிக்கப்பட்டன. இச் சேர்மங்களுள் ஏதாவதொன்றில் அத்தனிமத்தின் மிகக் குறைந்த நிறையில் காணப்படும் அளவை, அத்தனிமத்தின் அணு எடைஎண் என்று எடுத்துக்கொள்ளப்பட்டது. சேர்மங்களின் ஆவி அடர்த்தியைத் (vapour density) துல்லியமாகக் கண்டுபிடிப்பது கடினம். அதைவிடச் சுலபமாகச் சமான எடைஎண் (equivalent weight)ஐத் துல்லியமாகக் கண்டுபிடிக்கலாம். மூலக்கூறு எடையிலிருந்து கிடைத்த அணு எடைஎண்ணைத் தோராயமாக வைத்துக்கொண்டு, சமான எடைஎண்ணால் அதை வகுத்து இணைதிறன் (valency) முதலில் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. இணைதிறனை அருகாமையிலுள்ள முழு எண்ணாக மாற்றிக்கொண்டு, இம்முழு எண்ணால், சமான எடைஎண்ணைப் பெருக்கி, துல்லியமான அணு எடைஎண் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. இம்முறை எளிதில் ஆவியாக மாறக்கூடிய சேர்மங்களைக் கொடுக்கும் அலோகங்களுக்கே பொருந்தும். உலோகங்களின் அணு எடையைக் கண்டறிய மற்ற முறைகளைக் கையாளவேண்டியதாயிற்று. இம்முறைகளில் முதன்மையானது டூலாங்-பெடிட்டின்

(Dulong and Petit) அணு வெப்ப விதி (Law of atomic heats)யைப் பயன்படுத்தும் முறையாகும்.

$$\text{சுய வெப்பம் (specific heat)} \times \text{அணு எடைஎண் (atomic weight)} = \text{அணு வெப்பம் (atomic heat)} \approx 6$$

இவ்விதியைக் கொண்டு சுய வெப்பத்திலிருந்து தோராயமாக அணு எடைஎண்ணை முதலில் கண்டுபிடிக்க வேண்டும். சமான எடை எண்ணிலிருந்து இணைதிறனைக் கண்டறிந்து பிறகு முழு எண் இணை திறனால் துல்லிய சமான எடைஎண்ணைப் பெருக்கித் துல்லியமான அணு எண்ணைக் கண்டறிவதாகும் இம்முறை.

ஒத்த வடிவுடைமை என்பது உலோக அணு எடைஎண் ணையும், அலோக அணு எடைஎண்ணையும் இணைக்கும் ஒரு பால மாகும். இ. மிட்சர்லிச் (E. Mitscherlich) என்பவர் 1819ஆம் ஆண்டில் சில உப்பு இரட்டைகள், ஒத்த படிக வடிவுடையவை களாக விருக்கின்றனவாதலால், அவைகள் ஒத்த வேதிவாய்பாடு உடையவைகளாகவும் இருத்தல் வேண்டுமெனக் கூறினார். ஒரு படிகத்திலுள்ள தனிம அணுவுக்குப் பதிலாக மற்றொரு தனிம அணு பதிலீடு (substitute) செய்யப்பட்டால், ஒத்த வடிவுள்ள மற்றொரு படிகம் கிடைக்கப்பெறும். இம்மாதிரி இரட்டை உப்புக்களைப் பகுப் பாய்வு (analysis)க்கு உட்படுத்தி ஒரு சேர்மத்திலுள்ள அணுவின் எடையையும், இரண்டாவது சேர்மத்திலுள்ள அணுவின் எடை யையும் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கலாம். இவ்விதியைப் பயன்படுத்திப் பல தனிமங்களின் அணு எடைஎண்கள் கண்டுபிடிக்கப்பட்டன. பாஸ்ஃபேட்டுகளையும், ஆர்சனேட்டுகளையும் ஆய்ந்ததன் பயனாக மிட்சர்லிச் ஒரு நிலையான முடிவுக்கு வந்தார். இதை மிட்சர்லிச் ஒத்த வடிவுடைமை விதி (Mitscherlich's law of isomorphism) என்கிறோம். அது கீழ்வருமாறு :

சம எண்ணிக்கையுள்ள அணுக்கள் ஒரேமாதிரி சேர்க்கையில் ஈடுபட்டால் ஒத்த படிக வடிவங்களைக் கொடுக்கின்றன. சேர்மத்தின் படிக வடிவமானது அணுக்களின் எண்ணிக்கை யையும், சேர்க்கை முறையையும்தான் சார்ந்தது ; சேர்க்கையிலுட் பட்ட அணுக்களின் வேதிப் பண்பைச் சார்ந்ததல்ல.

இவ்விதிக்குப் பல விதிவிலக்குகள் உண்டு. உதாரணமாக சோடியம் சல்ஃபேட்டும், சோடியம் செலினேட்டும், பேரியம் பர்மாங்கனேட்டும் ஒத்த வடிவு கொண்டவைகளாக விருக்கின்றன. முதலிரண்டின் வேதிவாய்பாடுகள் முறையே $Na_2 SO_4$ம் $Na_2 Se O_4$ம் ஆகும். இவை ஒத்த வாய்பாடுகள்தான். ஆனால் பேரியம் பர்மாங்கனேட்டின் வாய்பாடு $Ba (MnO_4)_2$ என வேறுபட்டுள்ளது.

லெட்சல்ஃபைடு (galena)வும், சில்வர் சல்ஃபைடும் (argentite) ஒத்த வடிவு கொண்டவை. ஆனால் அவைகளின் வாய்பாடுகள் முறையே Pb S, Ag_2 S ஆகும்.

ஃபெரிக் ஆக்சைடு ($Fe_2 O_3$), அலுமினியம் ஆக்சைடு ($Al_2 O_3$), குரோமியம் ஆக்சைடு முதலிய மூன்றும் ஒத்த வடிவுடையவைகள். ஜெ. ஜெ. பெர்சீலியஸ் (J. J. Berzelius-1826) குரோமியம் ஆக்சைடு வின் ஒத்த வடிவுடைமையிலிருந்து அதன் வாய்பாடு $Cr_2 O_3$ என்று நிர்ணயித்தார். இது சரியென ஒப்புக்கொள்ளப்பட்டது. சில்வரின் அணு எடைஎண் 216 என்றும் அதன் வாய்பாடு Ag S என்றும் தவறுதலாகப் பல ஆண்டுகள் கருதப்பட்டு வந்தன. 1837ஆம் ஆண்டில் ஜெ. பி. எ. டூமா (J. B. A. Dumas) என்ற விஞ்ஞானி கூப்ரஸ் ஆக்சைடும் (Cu_2 O), சில்வர் சல்ஃபைடும் ஒத்த வடிவுடையவைகளாக விருப்பதால் சில்வர் சல்ஃபைடுவின் வாய்பாடும் Ag_2 S என்றுதான் இருக்கவேண்டுமென நிர்ணயித்தார். அவ்வாறு இருப்பின் சில்வரின் அணு எடைஎண் $\frac{216}{2} = 108$ஆக இருக்க வேண்டும். இதுவே சரியென பின்னர் ஒப்புக்கொள்ளப்பட்டது.

கோல்ட்ச்மிட் (Goldschmidt)டின் விளக்கம்

ஒரே மாதிரி வாய்பாடு உடையவைகளாக விருப்பினும் சோடியம் நைட்ரேட் (Na NO_3)டும், பொட்டாசியம் நைட்ரேட் (K NO_3)டும் ஒத்த வடிவுடையவைகளாக இருக்கவில்லை. மெக்னிசியம் கார்பனேட் (Mg CO_3)டும், ஸ்ட்ரான்டியம் கார்பனேட் (Sr CO_3)டும் ஒத்த வடிவுகொண்டவைகள் அல்ல. சேர்மங்களும் அதிலுள்ள அணுக்களும் ஒத்த பண்புடையவைகளாக விருப்பினும் ஒத்த வடிவுடைமையை மேலே கூறிய இரட்டைகளில் காணமுடியவில்லை .இதற்குச் சோடியம் அயனியும், பொட்டாசியம் அயனியும் வெவ்வேறு அயனிப்பரிமாணங்களை, உடையவைகளாகவிருப்பதே முக்கிய காரணமாகும். அதுபோலவே மெக்னிசியம் அயனியும், ஸ்ட்ரான்டியம் அயனியும் வெவ்வேறு பரிமாணங்களை (dimensions) உடையவை. இக்காரணத்தாலேயே K_2 Sn Cl_6 என்ற சேர்மமும், K_2 Sn $(OH)_6$ என்றசேர்மமும் ஒத்த வடிவு கொண்டவையல்ல. அணைவுத்தொகுதிகளின் (coordinated groups) வேறுபட்டமுனைவு கொள் திறமும் இதற்குக்காரணமாகும். இக்காரணங்களையெல்லாம் இணைத்து கோல்ட்ச்மிட் (Goldschmidt) என்பவர் ஒத்தவடிவுடைமைக்கு வேண்டிய சிலகாரணங்களை வெளியிட்டார். அவை யாவன :

(i) இரண்டு சேர்மங்களும் ஒரேவாய்பாடுடையவைகளாக இருத்தல்வேண்டும்.

(ii) இரண்டு சேர்மங்களிலுமுள்ள படிக அமைப்பு உறுப்புகளான அணுக்கள் அல்லது அயனிகள் ஒரேபரிமாண முள்ளவைகளாக இல்லாவிட்டாலும் மிகச் சிறிது மாறுபாட்டைக் கொண்டவைகளாக விருத்தல் வேண்டும்.

(iii) அதனதன் அமைப்பு உறுப்புக்கள் ஒரே மாதிரியான முனைவுகொள் திறம் (polarizability) உடையவைகளாக விருத்தல் வேண்டும். இம்மாதிரிப் பண்புடையவைகளாகச் சேர்மங்களிருப்பின், அவைகளின் படிகங்களின் புறவெளிக் கூட்டமைப்பு ஒத்து இருப்பதுடன் படிக அச்சு விகிதங்களும் (axial ratios) ஒரே மாதிரியாக இருக்கும்.

இருசேர்மங்களுள் திண்ம கரைசல் (solid solution) உண்டாவதற்கும், படிகங்களின் மிகைவளர்ச்சி (overgrowth) ஏற்படுவதற்கும், அலகுக் கூடுகளின் பரிமாணங்களில் வேறுபாடு பத்து சத விகிதத்திற்குமேல் இருக்கக்கூடாது. பத்து சத விகிதத்திற்குமேல் இருந்தால் ஒரு சேர்மத்தின் புறவெளிக்கூடுக்கும், மற்றொரு சேர்மத்தின் புறவெளிக்கூடுக்குமுள்ள வேறுபாடு அதிகமாகி வடிவமும் மாறுதலடையும்.

மேலே கூறப்பட்ட காரணங்களைக்கொண்டு சில சேர்மங்களில் காணப்படும் ஒத்த வடிவுடைமையை எளிதில் விளக்கலாம். பேரியம் சல்ஃபேட்டும் (Ba SO_4) பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட் (K Mn O_4) டும், ஒரேமாதிரியான வாய்ப்பாடுகளைக்கொண்டவை. Ba^{++} அயனியின் ஆரம் 1·35 A. K^+ அயனியின் ஆரம் 1·33 A. எதிர்மின் அயனிகளான SO_4^{--} அயனியும் MnO_4^- அயனியும் டெட்ரஹீட்ரல் அமைப்பைக் கொண்டவை. பேரியம் சல்ஃபேட் படிகத்தினுடைய அலகுக்கூட்டின் பரிமாணம் a = 8·9A b = 5·44A c = 7·17A ; பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு படிகத்தின் அலகுக் கூட்டின் பரிமாணம் a = 9·1A b = 5·69A c = 7·40A. இம்மாதிரியான ஒத்தபரிமாண அளவைகளைக் கொண்டிருப்பதால் பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு படிகமானது பேரியம் சல்ஃபேட்டு படிகத்தின் மேல் மிகைவளர்ச்சியைத்தருகிறது. $KClO_4$, KBF_4 ; K_2SO_4, K_2BeO_4 ; முதலிய இரட்டைகளின் வடிவுடைமை மேற்கூறிய காரணங்களுக்கு உட்பட்டவை. சோடியம் குளோரேட்டு (Na Cl O_3) சேர்மமானது சோடியம் நைட்ரேட்டு (Na NO_3) சேர்மத்துடனும், கால்சியம் கார்பனேட்டு(Ca CO_3) சேர்மத்துடனும் ஒத்த வடிவு கொண்டில்லாததற்கு முக்கிய காரணம் ClO_3^- அயனி பிரமிட் வடிவமுடையது, ஆனால் NO_3^-, CO_3^{--} அயனிகள் தட்டையான வடிவமுடையவைகள், என்பதே.

ஒத்த வடிவுடைய படிகங்கள்யாவும் ஒரே படிகக்கூட்டமைப்புகளைப் பெற்றிருப்பினும் முகப்புஇடை கோணங்களிலும் (Interfacial

angles), படிக அச்சு விகிதங்களிலும் சிறு மாறுபாடு கொண்டவை களாக விருத்தலைக்காணலாம். ஆர்கோனைட்டு ($Ca\ CO_3$) ஸ்ட்ரான்டியனைட்டு ($Sr\ CO_3$), விதரைட் ($Ba\ CO_3$), செருசைட் ($Pb\ CO_3$)—இவையாவும் ராம்பிக் வடிவ படிகங்களைக் கொடுக் கின்றன. இவைகளின் முகப்பு இடைகோணங்களையும், அச்சு விகிதங்களையும் கீழேகாண்க :

	$Ca\ CO_3$	$Sr\ CO_3$	$Ba\ CO_3$	$Pb\ CO_3$
முகப்பு இடை கோணம் :	116°10′	117°18′	117°48′	117°18′
அச்சு விகிதம் : a : b : c	0·623:1:0·721	0·609:1:0·724	0·595:1:0·741	0·610:1:0·723

குறிப்பு :—கனசதுரபடிக அமைப்புகளில் இம்மாதிரியான வேறுபாடு களைக் காணமுடியாது. அப்படிகங்கள் ஒத்த வடிவுடைமையைப் பெற்றிருப்பின் ஒரேமாதிரியாகவிருக்கும். கோணங்கள் யாவும் 90° மதிப்பையுடையவையாகும். மாறுபட்டிருக்காது. அச்சுகள் விகித மும் a : b : c = 1 : 1 : 1 ஆக இருக்கும்.

ஒத்த வடிவுடைமையைக் கண்டறிதலில்

இருமுறைகள் முக்கியமானவை : (a) திண்மகரைசல் முறை (b) இணை வளர்ச்சி முறை, மேல் வளர்ச்சி முறை.

(a) திண்மகரைசல்முறை :—

இரு ஒத்த வடிவமுடைய சேர்மங்களின் கரைசல்களைக்கலந்து பிறகு படிகமாக்கினுல், படிகத்தில் இரு சேர்மங்களும் கரைசலிலுள்ள விகிதத்திலிருப்பதைக் காணலாம். இப்படிகத்தைத்திண்மக் கரைசல் (solid solution) என்றும் கூறலாம் ; கலவைப்படிகம் (mixed crystal) என்றும் கூறலாம். இப்படிகங்கள் ஒருபொருள் மற்ருென்றில் கரைந் திருக்கும்பொழுது உண்டாகும் கரைசல் பண்புகள் யாவற்றையும் பெற்றவை. திண்ம கரைசலில், எல்லாவிகிதத்திலும் கரையும் கரைசல், பகுதிக்கரைசல் (partially soluble) என இரு வகையுண்டு. ஒத்தவடிவுடைய சேர்மங்களின் கரைசல்களைக் கலவையாக்கிப்பிறகு படிகமாக்கும்பொழுதும், உருகிய நீர்மநிலையில் கலவையாக்கிப்பிறகு படிகமாக்கும் பொழுதும் திண்ம கரைசல் படிகின்றன. ஒத்த வடிவு டைமையைத்தவிர மற்ருெருமுக்கிய காரணம் ஒத்தமோலார் கன அளவாகும். இரு ஒத்தவடிவுடைய சேர்மங்கள், ஒத்தமோலார் கன அளவைப் (molar volume) பெற்றிருந்தால்தான் திண்ம கரைசலைக் கொடுக்கமுடியும். உதாரணமாக லித்தியம் குளோரைடும் ($LiCl$), சோடியம் குளோரைடும் ($NaCl$) எல்லாவிகிதத்திலும் திண்ம

கரைசலைக் கொடுக்கின்றன. அவைகளின் அலகுக்கூட்டின் ஒரு பக்கத்தின் நீளம் முறையே 5·14A, 5·63A ஆகும். இவைபத்து சத விகித வேறுபாட்டில் உள்ளன. இதுபோலவே சோடியம் குளோரைடும், பொட்டாசியம் குளோரைடும், சேர்ந்து எல்லா விகிதத்திலும் கரையும் திண்மகரைசலைக் கொடுக்கின்றன. அவை களின் கனசதுர அலகுக்கூட்டின் ஒருபக்கத்தின் நீளம் முறையே 5·63A ; 6·28A ஆகும். இவை 11 சதவிகித வேறுபாட்டில் உள்ளன. லித்தியம் குளோரைடும், பொட்டாசியம் குளோரைடும் சேர்ந்து திண்ம கரைசலைக் கொடுப்பதில்லை. அவைகளின் அலகுக்கூட்டின் பரிமாணம், சுமார் இருபது சதவிகித வேறுபாட்டில் உள்ளதால் இரண்டு குளோரைடுகளும் சேர்ந்து ஒரேபடிகத்தில் இருக்க முடிவதில்லை.

திண்மகரைசலைக் கொடுக்கும் எல்லாப் பொருள்களையும் ஒத்த வடிவுடையவை எனக்கூறுதல் இயலாது. ஒருசேர்மத்தின் மூலக் கூறு மற்றொரு சேர்மபடிகத்தினுள், வெளி அமைப்பை மாற்றாமல், புகமுடியுமானால் அவ்விரு சேர்மங்களும் திண்மகரைசலைக் கொடுக்க முடியும். உதாரணமாகச் சாதாரணநிலையில் கனசதுரபடிக அமைப்பையுடைய சோடியம்குளேரேட்டு, டெட்ரகனல் அமைப்பை யுடைய சில்வர் குளோரேட்டு படிகத்தினுள் புகுந்து திண்ம கரை சலைக் கொடுக்கலாம். இதற்கு ஒரு நிபந்தனை சில்வர் குளோரேட்டு அதிக அளவில் இருக்கவேண்டும்.

இருசேர்மங்கள், ஒன்றுக்குள் ஒன்று, குறை கரைதிறனையுடைய வைகளாக விருப்பின், ஒத்த வடிவுடைமையைக் கண்டறிய, திண்ம கரைசல் முறையைப்பயன்படுத்த முடியாது. இணை வளர்ச்சி முறையைப் பயன்படுத்தவேண்டும்.

(b) இணை வளர்ச்சிமுறை (parallel growth method) யும், மிகை வளர்ச்சிமுறையும் (overgrowth method)

1836ஆம் ஆண்டில் ஃபிரான்க்கென்ஹீம் (M. L. Frankenheim) என்பவர் கால்சைட் (calcite) படிகத்தின் புதுவெட்டுமுகத்தின்மேல், ஒருதுளி சோடியம் நைட்ரேட்டு கரைசலை வைத்துப் படிகமாகும்படி விட்டுவிட்டார். நீர் ஆவியாகிச் சென்றபிறகு, சிறிய சோடியம் நைட்ரேட்டு படிகங்கள், கால்சைட்படிகத்தின்மேல் காணப்பட்டன. இவைகளின் முகப்புகள்யாவும் கால்சைட் படிக முகப்புகளுக்கு இணையாகவிருப்பதாகக் காணப்பட்டது. இதிலிருந்து கால்சைட் படிகமும், சோடியம் நைட்ரேட்டு படிகமும் ஒத்த வடிவுடையவை எனத்தெரிகிறது. அதுபோலவே பொட்டாசியம் பர்குளோரேட்டும், பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டும், பேரியம்சல்பேட்டு படிகத்தின்

மேல் அப்படிகத்தின் முகப்புக்கு இணையான முகப்பைக்கொண்ட படிகத்தைக்கொடுக்கின்றன. ஆகையால் Ba SO_4, K ClO_4, K Mn O_4 முதலிய மூன்று சேர்மங்களும் ஒ த் த வடிவுடையவை என ப் புலனுகிறது. பொட்டாசியம் உப்புகள் இம்மாதிரி இணைவளர்ச்சி படிகங்களைக் கொடுப்பதுபோல், ருபிடியம் (Rb), சீசியம் (Cs) உப்புக்கள் கொடுப்பதில்லை. இஃது அவைகளின் மோலார் கன அளவிலுள்ள அதிகவேறுபாட்டினுலிருக்கும் என ஊகிக்கப்படுகிறது.

அமோனியம் ஆலத்தின் பூரித கரைசலில், பொட்டாசியம் ஆலத்தின் படிகத்தை வைத்தால், பொட்டாசியம் ஆலத்தின் படிகம் வளர்வதைக் காணலாம். இவ்வளர்ச்சியை மிகைவளர்ச்சி (overgrowth) என்பர். இம்முறையையும் ஒத்த வடிவுடைமையைக் கண்டுபிடிக்கப் பயன்படுத்தலாம். சோடியம் நைட்ரேட்டு பூரித கரைசலில் கால்சைட் படிகத்தை வைத்தால் நீரற்ற (anhydrous) சோடியம் நைட்ரேட்டு படிகம் பிரிவதைக் காணலாம். இங்கும் படிகத் தோற்றத்தின் ஒற்றுமையைவிட, படிகப் பரிமாணத்தின் அல்லது மோலார் கன அளவின் ஒற்றுமையே முக்கியமெனத் தென்படுகிறது.

ஒத்த அமைப்பு படிகங்கள் (Isostructural crystals)

ஒத்த வடிவுடைமையைச் சரிவர வரையறுப்பது (define) கடினமாகிவிட்டபடியால் ஒத்த படிக அமைப்பு கொண்ட படிகச் சேர்மங்களை 'ஒத்த அமைப்பு படிகங்கள்' என சில விஞ்ஞானிகள் குறிக்கின்றனர். Ca CO_3 சேர்மமும், Na NO_3 சேர்மமும் ஒத்த அமைப்பு படிகங்களாகும். இவ்விரு படிகங்களும் ஒரே மாதிரி அமைப்பை உடையவை மாத்திரமல்லாது CO_3^{--} அயனியும், NO_3^{-} அயனியும் தட்டையான வடிவமுடையவை. அதுபோலவே K_2 S O_4 படிகமும், K_2 Be F_4 படிகமும் ஒத்த அமைப்பைக் கொண்டவை. ஏனெனில் ஒரே மாதிரியான K^+ அயனியை உடையவை. SO_4^{--} அயனியும் Be F_4^{--} அயனியும் டெட்ர ஹீட்ரல் அமைப்பையுடையவவை. ஒத்த அமைப்பு படிகங்கள் யாவும் ஒத்த வேதியியல் பண்பினைப் பெற்றிருக்கவேண்டுமென்பது இல்லை. Ag F, Pb S, Ca O, NaCl முதலியவை ஒரே மாதிரி படிகத்தைக் கொடுக்கின்றன. இவை யாவும் ஒத்த அமைப்பு படிகங்களேயாகும்.

பல் வடிவுடைமை (Polymorphism)

பல பொருள்கள் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட படிக வடிவங்களைக் கொடுக்கின்றன. இத்தோற்றப்பாடு பல் வடிவுடைமை எனப்படுகிறது. எந்த வடிவத்தில் படிகமாகிறதென்பது அழுத்தத்தையும், வெப்பநிலையையும் பொருத்ததாகும். இம்மாதிரியான பல் வடிவுடைமையானது சேர்மங்களிலும், தனிமங்களிலும் காணப்படுகிறது.

கார்பன், சல்ஃபர், பாஸ்பரஸ் முதலிய தனிமங்களிலுள்ள பல் வடிவுடைமை தனிம புறவேற்றுமை (allotropy) என அழைக்கப் படுகிறது. இரண்டு வேறுபட்ட வடிவங்களிலிருக்கும் பொருள் இரு வடிவுடைமை (dimorphic) என்றும், மூன்று வேறுபட்ட வடிவங் களிலிருந்தால் மும்மைவடிவுடைமை (trimorphic) என்றும் கூறப் படுகிறது. ஆர்சனிக் ஆக்சைடும், ஆண்டிமனி டிரை ஆக்சைடும், இரு வடிவுடைமையைக் காட்டும் பொருள்களாகும். அதோடு மட்டுமல்லாமல் ஒவ்வொன்றின் ஒவ்வொரு வடிவமும், மற்றதின் வடிவத்துடன் ஒத்த வடிவுடைமை (isomorphism) காட்டுகிறது. இது ஒத்த பல் வடிவுடைமை (isopolymorphism) எனக் கூறப் படுகிறது.

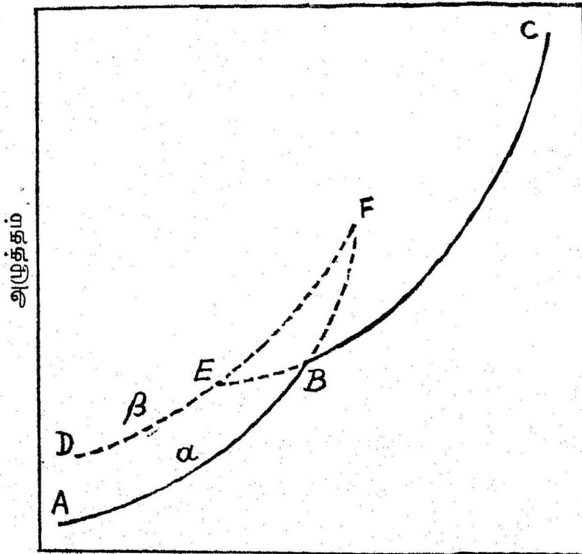
பொருளின் (தனிமம் அல்லது சேர்மம்) ஒரு வடிவம் மாத்திரம் வா. ம. அ.-வில் நிலைத்தன்மையைப் பெற்றிருந்தால் அதை 'ஒரு வழி புறமாற்றம்' (monotropy) என்றும், இரு வடிவுடைமையின் ஒரு வடிவம் மற்றொரு வடிவத்திற்குக் குறிப்பிட்ட இடை வெப்பநிலை (transition temperature)யில் மாறினால் இரு வழி புறவேற்றுமை (enantiotropy) என்றும் கூறுவர். கார்பன் தனிமம் வாயு மண்டல அழுத்தத்தில் ஒரு வழிப்புற மாற்றத்தைத்தான் கொடுக்கிறது. சாதாரண வெப்பநிலையில் டயமண்ட் அதைவிடச் சற்று அதிக நிலைத்தன்மையுள்ள கிராஃபைட் (graphite)டாக மிக மெதுவாக மாறிக் கொண்டிருப்பதாகத் தெரிகிறது. இம்மாற்றம் புறக்கணிக்கக் கூடிய அளவு சிறியது. இரண்டு வடிவத்துக்குமுள்ள ஆற்றல் வேறுபாடு சிறியதாகவிருப்பினும் ஆற்றல் தடுப்பு எல்லை (energy barrier) அதிகமானது. இந்தக் கிளர்வுகொள் ஆற்றல் (activation energy)தான் மாற்றத்தின் வினைவேகத்தை நிர்ணயிப்பது. ஆனால் இதைப்பற்றிச் சரியான தகவல் இல்லை.

பல் வடிவுடைமை மாற்றங்களின் வினைவேகத்தை மாத்திரம் நோக்குங்கால் இருவித இடைநிலைமாற்றங்கள் (transitional changes) கவனிக்கத்தக்கவை. (1) இடப்பெயர்ச்சி இடைநிலை மாற்றம் (displacive transition). (2) மாற்று அமைப்பு (reconstructive) இடைநிலை மாற்றம். முதலாவது இடப்பெயர்ச்சி மாற்றத்தில் அமைப்பு மிகச்சிறிய அளவில் குலைக்கப்படும். உதாரணமாக ஃபெர்ரோ மின் படிகங்களிலுள்ள (Ferroelectric crystals) அணுக் களில் சில இடமாற்றமடைவதால் அமைப்பின் சீர்மை குறைகிறது. $KNbO_3$ என்ற சேர்மத்தின் படிகம் கனசதுரம், டெட்ரகன், ஆர்த்தோராம்பிக், ராம்போஹீட்ரல் முதலிய அமைப்புகளில் இருக் கிறது. கனசதுர படிகத்தைத் தவிர மற்றவை யாவும் ஃபெர்ரோமின் படிகங்களாகும். ஃபெர்ரோ மின்னேற்டமென்பது சில படிகங்களி லுள்ள சாதாரண இரு முனைவு (dipoles)கள் 'மீள் முனைவுகொள்

தன்மை' (reversible polarization)யால், தங்களது இயற்கையான பூஜ்ய இருமுனை திருப்புத்திறனை விட்டு விலகிக் குறிப்பிட்ட மதிப்பை அடைவதாகும். இதுவரை கூறப்பட்டது இடப்பெயர்ச்சி இடைநிலை மாற்றமாகும். மாற்று அமைப்பு இடைநிலை மாற்றத்தில் படிகத்திலுள்ள பிணைப்பு அறுபட்டு புதுமாதிரியான அமைப்பு உண்டாகிறது.

ஒருவழி புறமாற்றம் (Monotropy)

இரண்டு படிக வடிவங்களில் ஒன்று நிலைத்தன்மை (stable state) உடையதாகவும், மற்றொன்று சிற்றுறுதி (metastable) அல்லது போலித் தன்மையைப் பெற்றுமிருக்கும்போது இப்பெயர் வழங்கப் படுகிறது. ஒருவழி புறமாற்றத்திற்கான உதாரணங்கள் : பாஸ்பரஸ்,



படம் 3.1
ஒரு வழி புறமாற்றம்

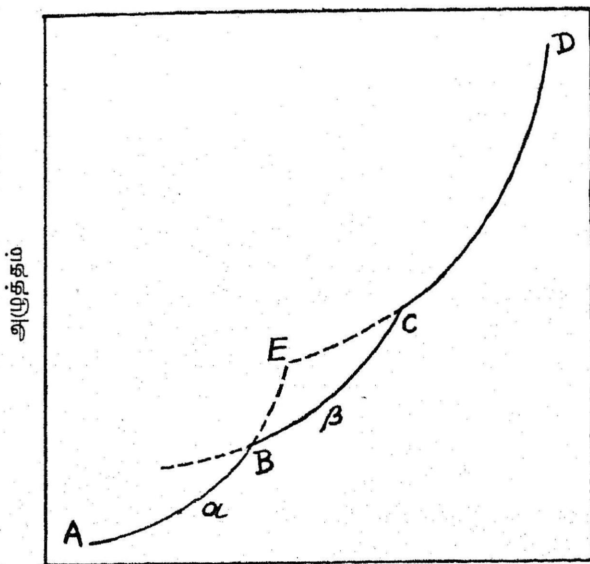
சிலிகா, அயோடின் மானோகுளோரைடு, பென்சோஃபினோன் முதலியவை. ஒருவழி புறமாற்றத்தில், மாற்றமானது, போலி நிலைத் தன்மையிலிருந்து, நிலைத்தன்மைக்கு ஒரே திக்கில் நடைபெறுகிறது. (படத்தில் A B-என்பது) நிலைத்தன்மையுள்ள α-வடிவத்தையும், DE என்பது போலி நிலைத்தன்மையுள்ள β-வடிவத்தையும், BC என்ற வரைகோடு நீர்மத்தையும் குறிக்கின்றன. B என்பது மும்மை நிலை

(triple point)யைக் காண்பிக்கிறது. இப்புள்ளியில் α-வடிவமும், நீர்மமும், ஆவியும் சமநிலையில் இருக்கின்றன. இது கிட்டத்தட்ட α-வடிவத்தின் உருகு நிலை (melting point) யாகும். E என்பது β-வடிவத்தின் அதற்குரிய ஆவிஅழுத்தத்தில் உருகு நிலையாகும். AB, DE என்ற இரு வரைகோடுகளையும் நீட்டினால், அவை F என்ற இடத்தில் சந்திக்கின்றன. இது ஒரு புனைவுகொண்ட (hypothetical) இடைநிலை வெப்பநிலை (transition temperature) யாகும். இது மானசீகமானது. உண்மை வெப்பநிலையைக் காட்டவில்லை. β-வடிவத்தின் ஆவிஅழுத்தம் α-வடிவத்தின் ஆவிஅழுத்தத்தைவிட அதிகமாக இருப்பதால் β-வடிவம் சிற்றுறுதியாகவிருந்து எப்பொழுதும் α-வடிவத்திற்குள் மாறிக்கொண்டே யிருக்கக் காணலாம். வெப்ப இயக்கவியலின் (Thermodynamics) படி நோக்குங்கால் நிலைத்தன்மையுள்ள பொருள் திடீரென போலி நிலைத் தன்மையுள்ள பொருளுக்குள் மாறமுடியாது. ஆகையால் α-வடிவமானது β-வடிவமாக மாறுவதைக் காணமுடிவதில்லை. β-வடிவத்தைக் கிடைக்கப் பெறுவதற்கு ஒரே வழி α-வடிவத்தை உருக்கி நீர்ம நிலைக்காவது, ஆவி நிலைக்காவது கொண்டுவந்து திடீரென குளிரவைப்பதாகும். இம்மாதிரிச் செய்தால் குளிரடையும்பொழுது நீர்ம நிலையில் வரைகோட்டில் குறிக்கப்பட்ட CBE வழியாக வந்து, E என்றவிடத்தை அடைந்தவுடன் சிற்றுறுதி நிலையிலுள்ள β-வடிவத்தைப் படிகமாகச் செய்யும். சில சமயங்களில் ஆவி நிலையிலிருந்து மாற்றமடைவது தாமதப்பட்டு AB என்ற வரைகோட்டைத் தாண்டி DE என்ற வரைகோட்டை அடைந்து, போலி நிலையிலுள்ள β-வடிவத்தைக் கொடுப்பதுமுண்டு. பாஸ்பரஸ் தனிமத்தில் வெள்ளை வடிவம் சிற்றுறுதி நிலையிலிருப்பதாகும். சிகப்பு பாஸ்பரஸ் என்பது நிலைத்தன்மையிலிருப்பதாகும். சாதாரண அறை வெப்பநிலையில் சிற்றுறுதி நிலையிலிருந்து, நிலைத் தன்மையுள்ள நிலைக்கு மாற்றமேற்படுவது மிகமிக மெதுவாக உள்ளது. வெள்ளை பாஸ்பரசை, 260°Cக்கு வெப்பப்படுத்தினாலோ, ஒளியைப் புகுத்தினாலோ, அயோடின் போன்ற வினைவேக மாற்றிகளைப் பயன்படுத்தினாலோ, வேகமாகச் சிகப்பு பாஸ்பரசாக மாற்றமடைகிறது.

இரு வழிபுற வேற்றுமை (Enantiotropy)

இரு வழிபுற வேற்றுமையில் ஈடுபட்டுள்ள இரண்டு படிக வடிவங்களும் நிலைத்தன்மை பெற்றவை. ஒரு படிக வடிவமானது மற்றொன்றுக்குள் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் மாறுகிறது. இம்மாற்றம் முன்னோக்கியும், பின்னோக்கியும் இரு வழிகளிலும் செல்லும் தன்மையது. இந்த வெப்பநிலை இடைநிலை வெப்பநிலையெனப் படுகிறது. ஒரு வடிவம் இடைநிலை வெப்பநிலைக்கு மேலும்,

மற்ருென்று இவ்வெப்பநிலைக்குக் கீழும் நிலைத்தன்மையைப் பெற்றிருக்கும். இடைநிலை வெப்பநிலையில் இரு வடிவங்களும் சம நிலையில் இருக்கும். படம் (3-2)ல் காட்டப்பட்டிருப்பது திடநிலையின் ஆவிஅழுத்த வரைகோடாகும். AB என்ற வரைகோடு α-வடிவத் துக்குரியது, BC என்ற வரைகோடு மற்ருெரு படிக நிலையான β-வடிவத்துக்குரியது, CD என்பது நீர்ம நிலைக்குரியது, B என்பது இடைநிலை வெப்பநிலையாகும். C என்பது மும்மை நிலை (triple point). இது சற்றேறக்குறைய β-வடிவத்தின் உருகு நிலையாகும். CD என்பது நீர்ம நிலையின் ஆவியழுத்த வரைகோடு.



வெப்பநிலை

படம் 3.2

இரு வழி புறவேற்றுமை

α-வடிவத்தை மெதுவாகச் சூடுபடுத்தினுல், ஆவிஅழுத்த மானது A-யிலிருந்து B-யை நோக்கி அதிகரிக்கிறது. இதுபோது சமநிலை (equilibrium) எப்பொழுதும் இருக்கவேண்டும். B என்ற விடத்தில் புற வேற்றுமை உண்டாகி β-வடிவமாக மாறுகிறது. எதிர் திசையில் நீர்மத்தைக் குளிரவைத்தால் முதலில் நீர்மநிலை β-வடிவ திடநிலையைக் கொடுக்கிறது, பிறகு B என்றவிடத்தில் β-வடிவம் α-வடிவமாக மாறுகிறது.

α-வடிவத்தை வெகுசீக்கிரமாகச் சூடுபடுத்தினுல் அவ்வடிவம் ABE என்ற பாதையைப்பின்பற்றுகிறது. E என்பது சிற்றுருதி

மும்மை நிலை (triple point) யாகும். இது சற்றேறக்குறைய α-வடிவத்தின் உருகுநிலைக்குச்சமமாகும். BE என்பது சிற்றுறுதி α-வடிவத்தின் ஆவியழுத்தக் கோடாகும். EC என்பது சிற்றுறுதி நீர்ம நிலையின் ஆவியழுத்தக் கோடாகும். உருகிய நிலையிலுள்ள நீர்மத்தைத் திடீரெனக் குளிரவைத்தால் C என்றவிடத்தில் β-வடிவம் தோன்றுவதில்லை. நீர்ம ஆவியழுத்தக்கோடு Dயிலிருந்து நேராக Eக்குச் சென்று E என்றவிடத்தில் α-வடிவமானது படிகமாவதற்கு ஆரம்பிக்கும்.

இம்மாதிரியான இருவழி புறவேற்றுமையைக் கொடுக்கும் பொருள்களாவன: சல்ஃபர், டின், அமோனியம் நைட்ரேட்டு, மெர்குரிக் அயோடைடு, கார்பன் டெட்ரகுளோரைடு, கார்பன் டெட்ரா புரோமைடு, ஹெக்சா குளோரோ ஈதேன் முதலியன. திட நிலையில் சிலஉறுப்புகளின் சுழற்சியால் ஏற்படும் படிகமாற்றங்களையும், இருவழிபுறவேற்றுமையைச் சேர்ந்தவை எனலாம்.

ஒருவழி புறமாற்றத்தையும் (monotropy) இருவழி புறவேற்றுமையையும் (enantiotropy) ஒருங்கே கொடுக்கக்கூடிய பொருள்களும் உண்டு. சிகப்பு பாஸ்பரசும், வெள்ளைபாஸ்பரசும், ஒருவழிபுற மாற்றத்தைக் கொடுக்கின்றன. வெள்ளை பாஸ்பரசுக்குள்ளேயே இரு படிக படிவங்கள்உள. இவைஇரண்டுமே சிற்றுறுதியுடையவை. இருப்பினும் அவை இருவழிபுறவேற்றுமையைக் கொடுப்பதுடன் இடைநிலைவெப்பநிலையாக — 76·9°C யையும் கொண்டிருக்கின்றன. இவ்விரண்டு சிற்றுறுதி படிகங்களும் கடைசியில் நிலைத்தன்மையுள்ள சிகப்பு பாஸ்பரசுக்கு மெதுவாக மாற்றமடைகின்றன. மற்றொரு உதாரணம் சிலிகாவாகும். சிலிகாவில் குவார்ட்ஸ் (Quartz), கிரிஸ்டபலைட்டு (cristobalite) என்று இருவித படிகங்கள் உண்டு. இவை ஒருவழிபுறமாற்றத்தைக் கொடுக்கின்றன. கிரிஸ்டோபலைட்டு சிற்றுறுதி நிலையை (metastable state) உடையதாகையால், மெதுவாகக்குவார்ட்சு என்ற நிலையான தன்மைக்கு மாறுகிறது. குவார்ட்சுவிலேயே α-குவார்ட்சு, β-குவார்ட்சு என்று, இருவழிபுறவேற்றுமைகொண்ட, இருவடிவங்கள் உள. அதுபோலவே கிரிஸ்டோபலைட்டுவிலும் α - கிரிஸ்டோபலைட்டு, β-கிரிஸ்டோபலைட்டு என்று இரு—இருவழிபுற வேற்றுமைகொண்ட—வடிவங்கள் உண்டு.

இடைநிலைவெப்பநிலை (transition point)யும், அழுத்தமும் (pressure)

பல்வடிவுடைய பொருள்களுக்கு இடைநிலை வெப்பநிலை என்று ஒன்றுண்டு என்பதைமேலே கண்டோம். இந்தவெப்பநிலையில் இரு படிகவடிவங்களும் சமநிலையில் இருக்கின்றன. இந்த வெப்பநிலைக்கு, மேலோ அல்லது கீழோ ஒரே படிக வடிவம்தான் நிலைத்தன்மையைப்

பெற்றிருக்கும். இச்சமநிலைக்குக் கிளாசியஸ்-கிளேபிரான் சமன்பாட்டைப் (Clausius-Clapeyron equation) பயன்படுத்தலாம்.

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\,(V_\beta - V_\alpha)}{L}$$

T—இடைநிலை வெப்பநிலை (தனிவெப்பநிலை)

$\frac{dT}{dp}$—அழுத்தத்துடன் இடைநிலைவெப்பநிலையின் மாற்றம்

L—மோலார் இடைநிலை உள்ளுறை வெப்பம்

V_β—β—வடிவத்தின் மோலார் கனஅளவு

V_α—α—வடிவத்தின் மோலார் கனஅளவு

L—என்பது கிராம் இடைநிலை உள்ளுறை வெப்பத்தைக் குறித்தால், V_α, V_β என்பவை கிராம் கனஅளவைக் (specific volume) காட்டும்.

கணக்கு

தனிம சல்ஃபர் ராம்பிக் (α) வடிவத்திலும், மானோகிளினிக் (β) வடிவத்திலும் இருக்கிறது. வாயுமண்டல அழுத்தத்தில் (வா.ம.அ.) அதன் இடைநிலை வெப்பநிலை 95·6°C ஆகும். கிராம் கனஅளவில் α-வடிவத்திற்கும், β-வடிவத்திற்குமுள்ள வேறுபாடு $(V_\beta - V_\alpha) + 1{\cdot}26 \times 10^{-2}$ க.செ.மீ. கிராம் இடைநிலை உள்ளுறைவெப்பம் 2·52 காலரி/கிராம் ஆகும். ஒரு வா.ம.அ. அதிகரிப்புக்கு இடைநிலை வெப்பநிலை எவ்வளவு அதிகரிக்கும் என்பதைக்கண்டுபிடி.

1 காலரி $= 0{\cdot}041$ லீட்டர்-வா.ம.அ. (atmosphere)

$1{\cdot}26 \times 10^{-2}$ க.செ.மீ $= 1{\cdot}26 \times 10^{-5}$ லீட்டர்.

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\,(V_\beta - V_\alpha)}{L} = \frac{(273+95{\cdot}6)\ 1{\cdot}26 \times 10^{-5}}{2{\cdot}52 \times 0{\cdot}041} = 0{\cdot}045°C/\text{ஒரு வா.ம.அ.}$$

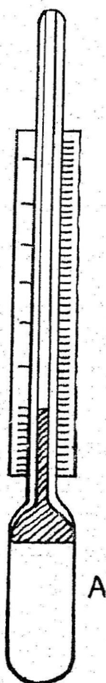
சோதனை வாயிலாகக் கிடைத்த மதிப்பு 0·05 ஆகும். இந்த ஒற்றுமையிலிருந்து கிளாசியஸ்—கிளேபிரான் சமன்பாட்டின் பயன் தெளிவாகிறது. மெர்குரிக் அயோடைடு சேர்மம் 5000 வா.ம.அ.தில் சல்ஃபரைப்போன்று நடந்து கொள்கிறது. இடைநிலை உள்ளுறை வெப்பம், இடைநிலைவெப்பநிலைக்கு அருகாமையில் இருவித படிக வடிவங்களின் பதங்கமாதல் வெப்பத்தின் (Heat of sublimation) வித்தியாசத்திற்குச் சமமாகும்.

இடைநிலை வெப்பநிலையை அளத்தல்

இவ்வளவைக்கு மின்முனை அழுத்தம் (electrode potential) வெப்பமின் விளைவு (Thermoelectric effect), பாகுநிலை, ஆவியழுத்த வெப்பநிலைவரைகோடு, கரைதிறன் (solubility), வெப்பநிலை மாற்ற

முறை (Thermometric method), கன அளவு மாற்றமுறை (dilatometer method) முதலியவை பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

வெப்பநிலைமாற்ற முறையின் தத்துவம், ஒரு படிகவடிவம், மற்றொன்றாக மாறும்பொழுது வெப்பத்தை உட்கொள்ளுகிறது அல்லது வெளிவிடுகிறது என்பதாகும். சோதனைப் பொருளை எடுத்துக்கொண்டு, மெதுவாக, சீராக, உஷ்ணப்படுத்தி, வெப்ப நிலைக்கும் நேரத்திற்கும் சார்பான ஒருவரைகோடு வரைந்தால் இடை நிலை வெப்பநிலைவந்ததும், பொருளானது வெப்பத்தை உட்கொள்ளு வதால், வரைகோட்டில் ஒருதடங்கல் ஏற்படுவதைக்காணலாம். இடைநிலை வெப்பநிலைக்கும் அதிகமான வெப்பநிலையில், பொருளை முதலில் சூடுபடுத்திக் கொண்டு பிறகு மெதுவாக சீராக குளிரவைத் தாலும், வரைகோட்டில் இதே வெப்பநிலையில் ஒருதடங்கல் அல்லது முறிவு (break) ஏற்படுவதைக் காணலாம்.



படம் 3.3
கனஅளவு மானி

கன அளவு மானி (dilatometer) என்ற சாதனம் கனஅளவு மாற்றமுறையில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதில் ஒரு குமிழ் உண்டு. இதனுள் சோதனைப்பொருள் வைக்கப்பட்டுள்ளது. பொருளை வைத்த பிறகு குமிழியிலுள்ள எஞ்சியவிடத்தில் மந்த நீர்மம் (inert liquid) ஒன்று வைக்கப்பட்டுள்ளது. இதற்கு மேல் ஒரு நுண்துளை குழாய் வைக்கப்பட்டு உருக்கி மூடப்பட்டுள்ளது. இக்குழாய் நீர்ம மட்டத்தின் மாறுதலைக் கண்டறியப் பயன்படுகிறது. மானியின் குமிழ் சூடுபடுத்தும் தொட்டியில் வைக்கப்பட்டு அதனுடைய வெப்பநிலை சீராக, மெதுவாக உயர்த் தப்படுகிறது. படிக வடிவம் மாறும்பொழுது அதன் அடர்த்தியில் மாற்றமேற்படுகிறது என்ற தத்துவத் தையே இம்முறையில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. அடர்த்தி மாறுவது, கனஅளவின் மாற்றத்தா லாகும். வெப்பநிலை சீராக உயரும்பொழுது ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், நுண்குழாயிலுள்ள நீர்ம மட்டம் திடீர்என மாறும். அந்த வெப்ப நிலையைக் குறிக்கவேண்டும். இதுவே இடைநிலை வெப்பநிலையாகும். கனஅளவு மாற்றம் சிறிதளவே ஏற்படுவதால் இச்சோதனையைப் பலதடவைகள் திருப்பித் திருப்பிச் செய்யவேண்டும். அதி வெப்ப நிலையிலிருந்து வெப்பநிலையை மெதுவாகக் குறைத் துக்கொண்டு வந்தாலும், இடைநிலை வெப்பநிலை வந்ததும் கனஅளவில் திடீர் மாற்றமேற்படுவதைக்

காணலாம். இம்மாதிரிப் பல சோதனைகளின் பயனாகச் சரியான சராசரி இடைநிலை வெப்பநிலை கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது.

இரண்டு படிகவடிவங்களின் ஆவியழுத்த—வெப்பநிலை வரை கோடுகள் (vapour pressure—temperature curves) வெவ்வேறாக விருக்கும். இவ்விரண்டு கோடுகளையும் நீட்டினால், அவைசந்திக்கு மிடம், இடைநிலை வெப்பநிலையாகும். இம்மாதிரியே கரைதிறனிலும் இருவடிவங்களுக்கும் வேறுபாடு உண்டு. இரண்டு கரைதிறன் வரை கோடுகளையும் நீட்டி எங்கு இரண்டும் சந்திக்கின்றனவோ, அதாவது, எந்தவெப்பநிலையில் இரு படிக வடிவங்களின் கரைதிறனும் ஒன்றாக இருக்கிறதோ, அந்தவெப்பநிலையே இடைநிலை வெப்பநிலையாகும்.

4. அலோக, உலோக படிக அமைப்புக்கள்

(Crystal structure of non-metals and metals)

அலோக படிகங்கள்

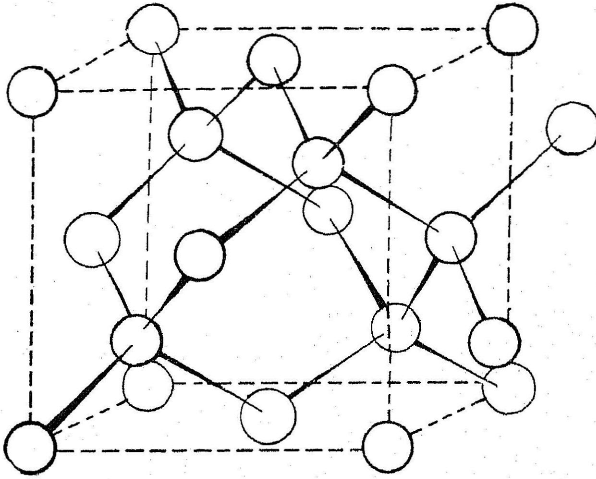
அலோகங்களில் சாதாரண வெப்ப நிலையில் திடப்பொருளாக இருப்பவைகளும் உண்டு. குறை வெப்பநிலையில் திடப்பொருளாக இருப்பவைகளும் உண்டு. இங்கு இவ்விருவகையான பொருள் களின் படிக அமைப்புகளும் ஆராயப்பட்டுள்ளன. அலோக படிகங் களின் அமைப்பு உலோகபடிகங்களின் அமைப்பினும் வேறுபட்டது. சில தனிமங்கள் இரண்டிற்கும் இடையான படிகப்பண்பிணைப் பெற்றிருக்கின்றன. அலோகத்தனிமப் படிகங்களில் ஓர் அணு அதன் இணைதிறனு (valency) க்கு ஏற்ப மற்ற அணுக்களுடன் சம வலுப்பிணைப்பால் (covalent bond) இணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. இதனுல் ஒவ்வோர் அணுவைச் சுற்றிலுமுள்ள புற எலெக்ட்ரானின் எண்ணிக்கை எட்டாகவிருக்கிறது. எடுத்துக்கொண்ட அணுவைச் சுற்றிலுமுள்ள மற்ற அணுக்களின் எண்ணிக்கை அணைப்பு எண் (coordination number) என்றபெயரால் அழைக்கப்படுகிறது. ஆகையால் அணைப்பு எண்ணுனது சாதாரண இணைதிறனுக்குச் சமம். அணைப்பு எண் $= 8 - n$ ஆகும். n என்பது ஆவர்த்தன அட்டவணையில் தனிமமிருக்கும் தொகுதி (group)யின் எண்ணுகும்.

நான்காவது தொகுதி அலோக தனிமங்கள்

மெண்டலீஃபின் ஆவர்த்தன அட்டவணையின் நான்காவது தொகுதியை எடுத்துக்கொண்டால், அதில் தலையாய அலோக தனிமம் கார்பனுகும். கார்பனில் இருவகை படிக அமைப்புக்கள் உள. ஒன்று டயமண்ட் (diamond), மற்றொன்று கிராஃபைட் (graphite).

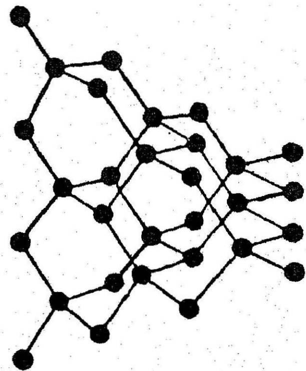
படத்தில் காட்டியபடி டயமண்ட் படிகம் சின்க்பிளெண்ட் (zinc blende) டை ஒத்த கனசதுர படிக அமைப்பையுடையது.

சின்க்பிளெண்டு படிகமானது, சின்க் அணுக்கள் அடங்கிய முகப்பு மைய கனசதுரமும், சல்ஃபர் அணுக்கள் அடங்கிய முகப்புமைய



படம் 4.1
டயமண்டின் படிக அமைப்பு

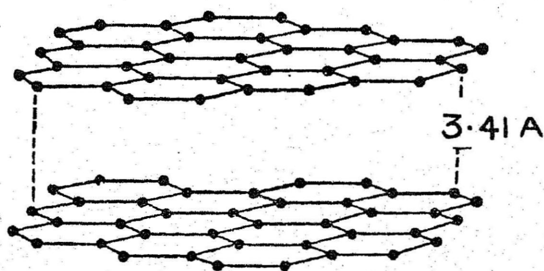
கனசதுரமும் ஒன்றுக்குள் ஒன்று ஊடுருவலால் தோன்றிய முகப்பு மைய கனசதுர அமைப்பையுடையது. டயமண்டில் ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவைச் சுற்றிலும் நான்கு கார்பன் அணுக்கள் சீர்மையுள்ள டெட்ரஹீட்ரன் மூலையில் அமைக்கப் பட்டுள்ளன. இரு கார்பன் அணுக் களின் இடையேயுள்ள தூரம் 1·54A°. அங்கக அலிஃபாடிக் பூரித சேர்மங் களிலும் (organic saturated aliphatic compounds) கார்பன்—கார்பன் இடை தூரம் 1·54A° மதிப்பையே பெற்றிருக் கிறது. டெட்ரஹீட்ரன் மூலையிலுள்ள நான்கு கார்பன் அணுக்களும், மைய அணுவுடன், சமவலுப் பிணைப்பால் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. இம்மாதிரியே எல்லா அணுக்களும் பிணைக்கப்பட் டிருக்கின்றன. இதனால் வைரத்தை (diamond) ஒரு பெரிய கார்பன் மூலக் கூறு எனலாம். இதைப் பேரளவு மூலக்கூறு (macromolecule) எனத் தனிப் பெயரால் அழைப்பது வழக்கம். இந்த அமைப்பே



படம் 4.2
டயமண்ட்
புறவெளிக் கூட்டமைப்பு

டயமண்டின் கடினத்தன்மைக்கு முக்கிய காரணமாகும். இதைப் போலவே கடினத் தன்மையையுடைய கார்போரண்டம் (Sic) போன்ற பொருள்கள் டயமண்டின் படிக அமைப்பையே பெற்றுள் ளன என்பது குறிப்பிடத்தக்கதாகும். படம் (4—2)ல் காட்டியபடி டயமண்டின் கார்பன் அணுக்கள் மடிக்கப்பட்ட (puckered) பல வளையங்களைப் பெற்றிருப்பதைக் காணில் சைக்ளோஹெக்சேன் (cyclohexane) போன்ற சேர்மங்களில் கார்பனும் கார்பனும் ஒற்றைப் பிணைப்பால் பிணைத்திருப்பதை ஒக்கும்.

கார்பனின் மற்றொரு புறவேற்றுமைப்பொருள் (allotrope) கிராஃபைட்டாகும். கிரா ∴ பைட்டில் கார்பன் அணுக்கள் அறு கோண வடிவத்தில் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. அதன் புறவெளிக் கூட்டமைப்பு (Space lattice) படம் (4—3)ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. இதில் கார்பன் அணுக்களாலான அறுகோணங்கள் தட்டையான தகடுகள் உருவில் ஒன்றுக்கொன்று இணையாக (parallel) வைக்கப் பட்டிருக்கின்றன. ஒரு தகட்டுக்கும், அடுத்த தகட்டுக்குமுள்ள இடைதூரம் 3·41A°. இதுவேதியியல் பிணைப்புகளின் நீளத்தினும் அதிகமானது. ஆனால் பலவீனமானது. ஆகையால் தகடுகளுக்



படம் 4.3
கிராஃபைடின் புறவெளிக் கூட்டமைப்பு

கிடையேயுள்ள பிணைப்பு வேதியியல் பிணைப்பாக இருக்கமுடியாது கிரா ∴ பைட்டில் ஒரு கார்பன் அணு மற்ற மூன்று கார்பன் அணுக் களுடன் அறுகோண வடிவத்தில் (hexagonal) வேதிப்பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. டயமண்டிற்கும், கிரா ∴ பைட்டிற்கும் இடையேயுள்ள வேறுபாட்டிற்கு இதுவேகாரணம். அறுகோணத்தில் இரண்டு அணுக்களுக்கும் இடையேயுள்ள தூரம் 1·42°A. அறு கோணத்தில் அமைக்கப்பட்டுள்ள அணுக்களின் அமைப்பு பென்சீன், நா ∴ ப்தலீன் போன்ற வளையசேர்மங்களின் அமைப்பை ஒத்திருக்கிறது. மேலேகூறப்பட்ட தகட்டு அமைப்புக்குத் ‘ தகட்டு அடுக்குக் கூட்டமைப்பு ’ (layer lattice) எனப்பெயர். தகடுகளுக்

கிடையேயுள்ள பிணைப்பு வலுவற்றதாக விருப்பதால், கிரா∴ பைட்டைத் தகடு தகடாகப் பிரித்து எளிதாக எடுக்கலாம். இப்பண்பினுல் இதை மசகு (lubrication)க்குப் பயன்படுத்துகிருர்கள். மைகாவும், டால்க்கும் இவ்வித அடுக்குக்கூட்டு அமைப்பையுடைய கனிமச் சேர்மங்க (inorganic compounds) ளாகும். கார்பனின் படிகமற்ற (amorphous) புறவேற்றுமை உருவங்கள்யாவும் மிகச் சிறிய கிரா∴பைட் படிகங்களாலானவை.

நான்காவது தொகுதியிலுள்ள மற்றத் தனிமங்களான சிலிகன், ஜெர்மேனியம், கிரேடின் முதலியவைகளின் படிக அமைப்புகள் டயமண்டின் படிக அமைப்பை ஒத்திருக்கின்றன. அவை பேரளவு மூலக்கூறு அமைப்பிலிருப்பதாகக் கொள்ளலாம். டயமண்டில் இருப்பதுபோலவே ஒவ்வோர் அணுவும் மற்ற நான்கு அணுக் களுடன் டெட்ரஹீட்ரல்முறையில் இணைந்துள்ளது.

ஐந்தாவது தொகுதி அலோகதனிமங்கள்

இத்தனிமங்களுக்கு எட்டு எலெக்ட்ரான்களைப் பூர்த்திசெய்ய மூன்று எலெக்ட்ரான்கள் (8—5=3) தேவைப்படுகின்றன. ஆகை யால் இவைகளின் இணைதிறன் மூன்ருகும். படிகத்திலுள்ள ஒவ் வோர் அணுவும், மற்ற மூன்று அணுக்களுடன் சமவலுப்பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. படிக நிலையிலிருப்பவைகளில் ஊதா, கருப்பு பாஸ்பரஸ் (violet and black phosphorus), ஆர்சனிக், ஆண்டிமொனி, பிஸ்மத் முதலியவை முக்கியமானவையாகும். இவைகளின் அணுக்கள் மடிப்புள்ள ஆறு உறுப்பு வளையங்களிலிருக் கின்றன. அணுக்கள்யாவும் ஒரேதளத்தில் இல்லை. இந்த நான்கு தனிமங்களும் தகட்டு அடுக்கு கூட்டமைப்பைக் கொடுக்கின்றன. ஆர்சனிக், ஆண்டிமோனி, பிஸ்மத் — இவைமூன்றும் ராம்போ ஹீட்ரல் உருவத்தில் படிகின்றன.

வெள்ளை பாஸ்பரசு, மஞ்சள் ஆர்சனிக், மஞ்சள் ஆண்டிமோனி முதலியவை நிலைத்தன்மையுடையவையல்ல. இருப்பினும் அவை டெட்ரஹீட்ரல் அமைப்பில் உள என்பதற்குச்சான்றுகள் உண்டு. கூறப்பட்ட படிகத் தன்மையில் இருப்பவையாவும் தகட்டு அடுக்குக் கூட்டமைப்பில்தான் இருக்கின்றன. படம் (4—4)ல் ஆர்சனிக்கின் கூட்டமைப்பைப் பார்க்கவும். ஒவ்வோர் ஆறு அணுக்களைக் கொண்ட வளையமும் இரண்டு இணை தளங்களில் இருக்கின்றன. ஒவ்வொரு வளையமும் மூன்றுபிரமிட்பிணைப்பு (pyramidal bond)களை அருகிலுள்ள அணுக்களுடன் கொடுக்கின்றன. ஒவ்வோர் அணு வுக்கும் அருகாமையிலுள்ள மூன்று அணுக்களும், இணையாகவுள்ள பக்கத்து அடுக்கிலி (layer)ருக்கின்றன. இவைகளுக்கான இடை

தூரங்களையும், எடுத்துக்கொண்ட அணுவின் தளத்திலேயே அருகாமையிலுள்ள அணுக்களுக்கிடையிலுள்ள தூரங்களையும் கீழே

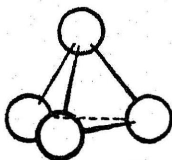


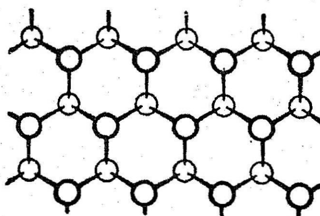
VII



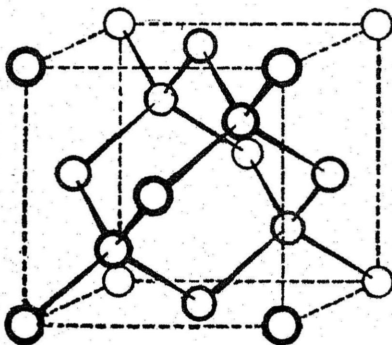


VI





V



IV

படம் 4.4

halogens — உப்பீனிகள் diamond — டயமண்டு

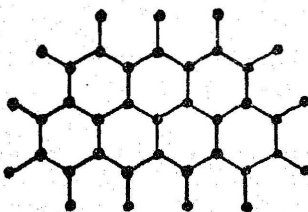
காண்க. ஆர்சனிக் தனிமத்திலுருந்து பிஸ்மத் தனிமத்திற்குப் போகும்பொழுது இவ்விரண்டு இடை தூரங்களுக்கிடையேயுள்ள வேறுபாடு குறைவதைக் காணலாம்.

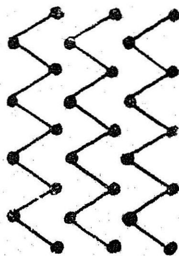
அணுக்களின் இடைதூரம்

	பக்கத்து அடுக்கில் அருகாமையில்	அதேதளத்தில் அருகாமையில்
ஆர்சனிக்	2·51A	3·15A
ஆண்டிமோனி	2·87A	3·37A
பிஸ்மத்து	3·10A	3·47A

ஆருவது தொகுதி அலோகத் தனிமங்கள்

இத்தொகுதியிலுள்ள முக்கிய தனிம அலோகங்கள், சல்∴பர், செலினியம், டெல்லூரியம் முதலியவைகளாகும். இவை ஆருவது தொகுதியைச் சேர்ந்தவையாதலால் ஆறு இணைதிறன் எலெக்ட்ராணைக் கொண்டவைகளாக இருக்கின்றன. அவைகளின் வெளி எட்டு எலெக்ட்ரான்களைப் பூர்த்திசெய்ய (8—6=2) இரு எலெக்ட்ரான்கள் தேவைப்படுகின்றன. இதனுல் வேறு இரு அணுக்களுடன் சேர்ந்து சமவலுப்பிணைப்பிலிருந்தால் போதுமானது. இதற்கிணங்க செலினியமும், டெல்லூரியமும், அவைகளின் படிகங்களில் படத்தில் காட்டியபடி பல சங்கிலித் தொடர்களைக் கொண்டவைகளாக விருக்கின்றன. ஒவ்வொரு சங்கிலித்தொடரிலும், ஒவ்வோர் அணுவும்





(a) (b)

படம் 4.5

(a) ஆர்சனிக், ஆண்டிமோனி, பிஸ்மத் ராம்போ ஹீட்ரல் கூட்டமைப்பு

(b) செலினியம், டெல்லூரியம் புறவெளிக் கூட்டமைப்பு

மற்ற இரு அணுக்களுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. இரண்டு சங்கிலித் தொடர்களுக்கு நடுவிலுள்ள விசை பலமற்றது. சல்∴பரை எடுத்துக்கொண்டால் பிளாஸ்டிக் சல்∴பர் இம் மாதிரி நீண்ட சங்கிலித் தொடரைக் கொண்டதுதான். ஆனுல் ராம்பிக் சல்∴பரானது (Rhombic sulphur) சங்கிலித் தொடருக்குப் பதிலாக எட்டு உறுப்புக்கள் கொண்ட மடிப்பு (puckered) வளையங்களிலிருக்கிறது. ஒவ்வோர் அணுவும் மற்ற இரண்டு அணுக்களுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. α, β, செலினியம் தனிமங்கள் எட்டு உறுப்புக்கள் கொண்ட மடிப்பு வளையங்களிலேயேதான் படிகமாகின்றன.

டெல்லூரியம் (Te) இம்மாதிரி எட்டு உறுப்புக்கள் கொண்ட மடிப்பு வளையத்தைக் கொடுப்பதற்குச்சான்றுகள் இல்லை. S_8 ம் Se_8ம் தான் அம்மாதிரி வளைய வடிவங்களைத் தருகின்றன. மானோகிளினிக் சல்∴பரின் உருவம் தெரியவில்லை. ராம்பிக் சல்∴பரின் மடிப்புள்ள எட்டுறுப்பு வளையங்களில் S—Sன் இடைதூரம் 2·037°A. பிணைப்புக் கிடையேயுள்ள கோணம் 107·8° ஆகும். சராசரி டைஹீட்ரல் கோணம் (Dihedral angle) 99·3° ஆகும்.

ஏழாவது தொகுதி அலோகத் தனிமங்கள்

உப்பீனிகளில் (halogens) அயோடின் தனிமத்தின் படிக அமைப்புத்தான் சரிவரக் கண்டு பிடிக்கப்பட்டிருக்கிறது. படிகக் கூட்டமைப்பானது முகப்புமைய ராம்போ ஹீட்ரலாகும். ஒவ்வொரு கூட்டமைப்புப் புள்ளியிலும் ஒரு I_2 மூலக்கூறு இருக்கிறது. ராம்பிக் சல்∴பரை அடுத்து இதுவேசாதாரண மூலக்கூறுகளைப் படிகத்தின் உறுப்பாகக் கொண்டிருக்கிறது. இந்தப் படிகம் மூலக்கூறு படிகம் (molecular crystal) எனப்படுகிறது. தொகுதி எண் ஏழாக விருப்பதால் வெளி எட்டு எலெக்ட்ரானைப் பூர்த்திசெய்ய (completion of octet) மற்ற ஓர் அணுவுடன் (8—7=1) இணைந்திருந்தால் போதுமானது.

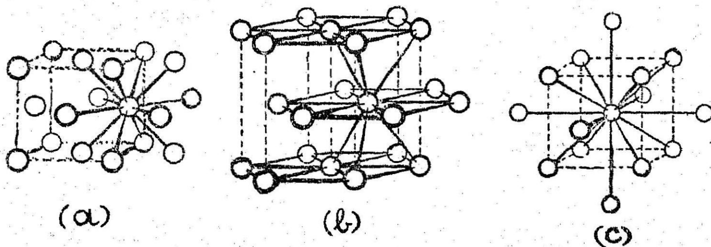
நான்காவது தொகுதியில் சமவலுப்பிணைப்பின் காரணமாக பேரளவு மூலக்கூருன டயமண்டில் தோன்றி, பிறகு அடுக்கு வடிவமான பாஸ்பரஸ் ஆர்சனிக் தனிமங்கள், சங்கிலித்தொடரைக் கொடுக்கும் சல்∴பர், செலினியம், டெல்லூரியம் முதலிய தனிமங்கள், கடைசியாக மூலக்கூறு படிகங்களாக உப்பீனிகள் வரை அலோக படிக வடிவம் மாறிக்கொண்டேவருவதைக் காண்கிறோம்.

திட ஹைட்ரஜன் நெருக்கி அடைக்கப்பட்ட (close packed) அறுகோண (hexagon) படிக வடிவத்திலிருக்கிறது. அதுபோலவே ஹீலியமும் 25 வா. ம. அவில் படிக நிலையில் ஹைட்ரஜனைப் போன்ற அறுகோண படிகவடிவத்திலிருப்பதாகக் கண்டு பிடிக்கப்பட்டிருக்கிறது. மந்த வாயுக்கள் (inert gases) யாவும் ஒற்றை அணுக்களைக் கொண்டவை. ரேடானை (Radon)யும், ஹீலியத்தையும் தவிர மற்றத் தனிமங்கள் நெருக்கி அடைக்கப்பட்ட கன சதுர படிகவடிவத்தைக் கொடுக்கின்றன.

உலோகபடிகங்கள்

பெரும்பாலான உலோகத்தனிமங்கள் (a) முகப்புமையக் கன சதுரம் (b) நெருக்கமாக வைக்கப்பட்ட அறுகோணம் (close packed hexagonal) (c) பொருள்மையக் கனசதுரம்—என மூன்று படிக

அமைப்புகளில் ஒன்றில் படிகமாகின்றனவென்பது X-கதிர் படிக ஆய்விலிருந்து தெரிய வருகிறது. முதலிரண்டு அமைப்புகளும் கோளங்களின் நெருக்கமும், சீர்மையுமுடைய அமைப்பால் உருவானவை. பல உலோகத்தனிமங்கள் இவ்விரண்டு அமைப்பைச் சார்ந்தவைகளாக விருப்பதால் தனிம அணுக்கள் கோள உருவ



படம் 4.6
மூன்று உலோக அமைப்புகள்
(a) நெருங்கிய கனசதுரம் (b) நெருங்கிய அறுகோணம்
(c) பொருள் மையக் கனசதுரம்

முடையவையென்றும், அவை ஒன்றுக்கொன்று தொட்டுக் கொண்டிருக்கின்றனவென்றும் தெரியவருகிறது. பொருள்மையக் கனசதுரக் கூட்டமைப்பு முந்தைய இரண்டையும்விடச் சற்று இடைவெளியுள்ள அடுக்கு ஆகும். கார உலோகங்கள் இவ்வமைப்பைச் சேர்ந்தவையாகும்.

முதலிரண்டு நெருக்கமாகவுள்ள கூட்டமைப்புகளில் ஓர் அணுவைச்சுற்றி பன்னிரண்டு அணுக்களிருக்கும். இதை அணைவு எண் பன்னிரண்டு எனலாம். பொருள்மையக் கனசதுரத்தின் அணைவு எண் எட்டாகும். ஆனால் அலோக தனிமங்களில் மேலே கூறப்பட்டபடி அணைவு எண் நான்கேயாகும். உலோகங்களைப் பிணைக்க அதிக எலெக்ட்ரான்கள் தேவைப்படுகின்றன. இவைகளைச் சாதாரண சமவலுப்பிணைப்புகள் வழியாகப் பெறுவது கடினம். ஆகையால்தான் உலோக அணுக்கள் உலோகப்பிணைப்பு என்ற தனிமுறையில் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. உலோகங்களின் மின் கடத்துத்திறன் இம்மாதிரியான பிணைப்பிலுள்ள தனியாக இயங்கும் எலெக்ட்ரான்களைப் பொருத்ததாகும். உலோகங்களிடையே காணப்படும் கம்பியாக நீட்டக்கூடிய தன்மையையும் நொறுங்காத தன்மையையும், தகடாக்கக்கூடிய தன்மையையும், முகப்புமையக் கனசதுர அமைப்பாலும், அறுகோண அமைப்பாலுந்தான் கொடுக்க முடியும். ஏனெனில் இவையிரண்டு அமைப்புகளுமே நெருக்கமாக அடுக்கப்பட்ட அமைப்புகள். நெருக்கமாக அடுக்கப்பட்ட அமைப்பு

களாலேயே இப்பண்புகளைக் கொடுக்கமுடியும். பொருள்மையக் கனசதுர அமைப்பிலுள்ள உலோகங்கள் நொறுங்கும் தன்மையைக் கொடுக்கின்றன.

I A, II A தொகுதி—தனிம உலோகங்கள்

கார உலோகங்களான லித்தியம், சோடியம், பொட்டாசியம், ருபிடியம், சீசியம், முதலியவை பொருள்மையக் கனசதுர அமைப்பில் சாதாரண வெப்பநிலையில் இருக்கின்றன. அதிக அழுத்தத்தில் சீசியமும், குறைவெப்பநிலையில் லித்தியமும், சோடியமும், நெருக்கமாக வைக்கப்பட்டுள்ள அறுகோணவடிவத்தைப் பெறுகின்றன.

கால்சியம் தனிமமும், ஸ்ட்ரான்டியம் தனிமமும் மும்மை வடிவ அமைப்பில் (trimorphic forms) வெப்ப நிலைக்குத்தகுந்தவாறு அமைந்துள. வெப்பநிலை அதிகரிக்க அதிகரிக்க, முகப்புமையக் கன சதுர வடிவமைப்பிலிருந்து, அறுகோண வடிவமைப்பு வழியாக, சற்று இடைவெளியுள்ள பொருள் மையக் கன சதுர அமைப்பைப் பெறுகின்றன :—

கால்சியம்—முகப்புமையக் கனசதுரம் 250°C க்குப் பிறகு அறுகோண வடிவம்.

450°Cக்குப் பிறகு பொருள்மையக் கனசதுரம்

ஸ்ட்ரான்டியம்—முகப்புமையக் கனசதுரம் 215°C க்குக் பிறகு அறுகோண வடிவம்.

605°Cக்குக் பிறகு பொருள்மையக் கனசதுரம்.

I B, II B, III B, IV B—தொகுதிகளின் தனிம உலோகங்கள் :

காப்பர், சில்வர், கோல்டு என்ற I B-தனிமங்கள் யாவும் நெருங்கிய அமைப்பிலுள்ள முகப்புமையக் கனசதுர வடிவமைப்பில் படிகின்றன. இவ்வமைப்பே அவைகளின் தகடாக்கக் கூடிய தன்மைக்கும், நொறுங்காத தன்மைக்கும், மிருதுவான (soft) தன்மைக்கும் காரணமாகும். ஓர் அடுக்கு மற்றோர் அடுக்கின்மேல் சருக்குவதற்கு நெருங்கிய அமைப்பு இருத்தல்வேண்டும். நான்கு மும்மை-சீர்மை அச்சுகளுக்குச் செங்குத்தாக நான்கு இணையாகவுள்ள (parallel) நெருக்கி அமைக்கப்பட்ட தளங்கள் உள. அறுகோண வடிவமைப்பில் இம்மாதிரி ஒரு தளந்தானிருக்கிறது. ஓர் அடுக்கு (layer) மற்றோர் அடுக்கின்மேல் நழுவ நெருக்கி அடுக்கப்பட்ட அணுக்களையுடைய தளமே தேவைப்படுகிறது. ஆகையால் முகப்பு மையக் கனசதுர படிக அமைப்பிலுள்ள உலோகங்கள் மிருதுத் தன்மையையும் தகடாக்கக்கூடிய தன்மையையும் இலகுவாகப் பெறுகின்றன.

II B—தொகுதியின் முக்கிய தனிமங்களில் சின்க் (Zinc), காட்மியம் (Cadmium) என்ற இரண்டும் உருத்திரிந்த (distorted) அறுகோண நெருக்கிவைக்கப்பட்ட அமைப்பைப் பெற்றிருக்கின்றன. சீர்மையுள்ள அறுகோண வடிவத்தில் அச்சு விகிதம் 1·63 ஆகும். சின்க், காட்மியம் என்ற இரண்டு தனிமங்களின் படிகங்களின் அச்சு விகிதம் சுமார் 1·9 ஆக இருக்கிறது. ஒவ்வோர் அணுவைச் சுற்றிலும் அதே தளத்தில் ஆறு அணுக்கள் உண்டு. மற்ற ஆறு அணுக்களும், மேல் மூன்றும், கீழ் மூன்றுமாகச் சற்று அதிக தூரத்தில் அமைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. ஒரே தளத்திலுள்ள ஆறு அணுக்களிடையேயுள்ள தூரம் சின்க்கில் 2·659A°, காட்மியத்தில் 2·973A°. சற்று அதிக தூரத்திலிருக்கும் ஆறு அணுக்களின் இடை தூரம், சின்க்கில் 2·906Aயும், காட்மியத்தில் 3·286A°யும் ஆகும். II B தொகுதியைச் சேர்ந்த மற்றொரு தனிம உலோகம் மெர்குரி யாகும். படிக மெர்குரியானது மேலே கூறப்பட்ட சின்க், காட்மியம், படிக அமைப்புகளிலிருந்து முற்றிலும் மாறுபட்ட அமைப்பைப் பெற்றிருக்கிறது. அதன் அமைப்பு ராம்போஹீட்ரல் (Rhombohedral) அமைப்பாகும். இவ்வமைப்பு திரிந்த எளிய கனசதுர அமைப்பாகும். அச்சுகளுக்கிடையேயுள்ள கோணம் 90°லிருந்து $70\frac{1}{2}$°க்குத் திரிந்திருக்கும். ஒவ்வோர் அணுவுக்கும் அருகாமையில் ஆறு அணுக்களிருக்கும்.

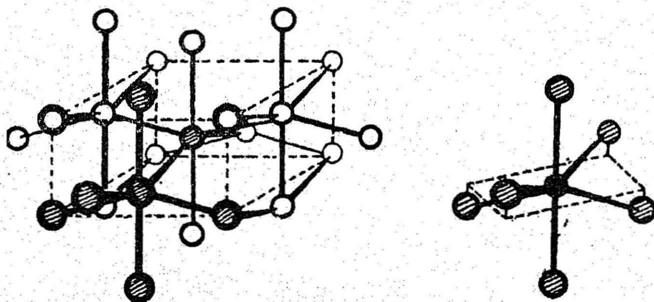
III B—தொகுதியிலுள்ள முக்கிய தனிம உலோகங்கள், போரன், அலுமினியம், காலியம் (gallium), இண்டியம், தாலியம் முதலியனவாகும். தூய படிக போரன் 1943ஆம் ஆண்டில் எ. டபிள்யூ. லோபென்காயர் (A. W. Laubengayer) என்பவரால் (J. A. C. S. 1943, **65**, 1924) தயாரிக்கப்பட்டது. இது டயமண்டைப் போலக் கடினமானது. மோ அலகின்படி டயமண்டின் கடினத் தன்மை 10. போரனின் கடினத்தன்மை 9·3. போரனின் படிக அமைப்பு மிகமிகச் சிக்கலானது. 1100°C வெப்பநிலைக்குக் கீழ் எளிய α-ராம்போஹீட்ரல் அமைப்பைப் பெற்றுள்ளது. 1500°C-க்கு மேல் β-ராம்போஹீட்ரல் அமைப்பில் படிகமாகிறது. 1000°C வெப்ப நிலைக்கும் 1500°C வெப்பநிலைக்கும் இடையில் அநேக படிக வடிவங்கள் கிடைக்கப்பெற்றன. α-ராம்போஹீட்ரல் வடிவமானது நெருக்கிவைக்கப்பட்ட கனசதுர அமைப்பினையொத்தது. சற்றேறக் குறைய ஒழுங்கான ஐகோசாஹீட்ரல் (icosahedral) அமைப்பைப் பெற்ற B_{12} தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கிறது.

அலுமினியம், இண்டியம், தாலியம் முதலிய மூன்று தனிமங் களும் சற்றேறக்குறைய நெருக்கிய அமைப்பிலேயே படிகின்றன. அலுமினியத்திலுள்ள அணுக்கள் யாவும் அயனிகளாக விருக்க வில்லை. Al^{3+} அயனியின் அணுவிட்டம் 2·70A° ஆகும். இண்டியம்

சற்று உருத்திரிந்த நெருக்கிய முகப்பு மையக் கனசதுர வடிவத்திலிருக் கிறது. ஒவ்வோர் அணுவைச் சுற்றிலும் 3·24A° தூரத்தில் நான்கு அணுக்களும் 3·36A° தூரத்தில் எட்டு அணுக்களும் காணப்படு கின்றன. தாலியம் நெருக்கிய அமைப்பிலேயே இரண்டு வடிவங் களைப் பெற்றிருக்கிறது. ஒன்று நெருக்கிய முகப்பு மைய β-வடிவ மாகும். மற்றொன்று அறுகோண α-வடிவமாகும். அணுக்களின் இடைதூரம் 3·40A° ஆகும்.

காலியம் (gallium) சற்று சிக்கலான வடிவ அமைப்பில் படிக மாகிறது. அதனுடைய உருகுநிலை 30°C ஆகும். காலியத்தில் நடு அணுக்கும் அதற்கு அருகாமையிலுள்ள மற்ற அணுக்களுக்குமுள்ள இடைதூரங்கள் பலதரப்பட்டவை: 2·44A° தூரத்தில் ஒன்றும், 2·70A° தூரத்தில் இரண்டும், 2·73A° தூரத்தில் இரண்டும், 2·79A° தூரத்தில் இரண்டும் இருக்கின்றன. மெர்குரி நீர்மம் எளிய நெருக்கி வைக்கப்பட்ட அமைப்பைப் பெற்றிருக்கிறது. ஆனால் நீர்மநிலையில் காலியம் அவ்வாறில்லை. அணுக்கள் யாவும் இரட்டைகளாகக் காணப்படுகின்றன.

IV B—தொகுதியைச் சேர்ந்த முக்கிய உலோகத் தனிமங்கள் டின்னும், லெட் (lead)டுமாகும். டின் (tin) இருவகை அமைப்பை யுடையது. ஒன்று வெள்ளை டின் (white tin), மற்றொன்று கிரே டின் (grey tin), வெள்ளை டின் சீர்மையில் குறைந்தது. இதில் ஓர் அணுவைச்சுற்றித் தட்டையான டெட்ரஹீட்ரன் அமைப்பில் நான்கு அணுக்கள் உள. இவைகளின் இடைதூரம் 3·016A° ஆகும். இந்த நான்கையும் தவிர வேறு இரண்டு அணுக்கள் 3·175A° தூரத்தில் உள்ளன. கிரே டின்னில் நடு அணுவுக்கு அருகாமையிலுள்ள நான்கு அணுக்களின் இடைதூரம் 2·80A°. அதன் அமைப்பு டயமண்ட் அமைப்பை ஒத்தது. வெள்ளை டின் அடர் ஹைட்ரோ



படம் 4.7
வெள்ளை டின்னின் படிக அமைப்பு ஒவ்வொரு அணுவைச்சுற்றித் திரிந்த எண்முக உறுப்புகள்

குளோரிக் அமிலத்தில் கரைந்து $SnCl_2, 2H_2O$ என்ற குளோரைடு சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. கிரே டின் அடர் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைந்து $SnCl_4, 5H_2O$ என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இதிலிருந்து வெள்ளை டின்னும், கிரே டின்னும் படிக நிலையில் வெவ்வேறு இணைதிறன் கொண்ட நிலையில் இருப்பதாக எடுத்துக்கொள்ள வேண்டியிருக்கிறது.

லெட் உலோகமானது அணுக்கள் நெருங்கிய அமைப்பில் படிகமாகிறது. ஆனால் அணுக்களின் இடைதூரம் (interatomic distance) சற்று அதிகம். அதன் மதிப்பு 3·49A° ஆகும். படிக அமைப்பில் லெட் அணுக்கள், பகுதி அயனியாதலுக்குட்பட்டு, s எலெக்ட்ரான்களின் மந்த இரட்டை விளைவால் (Inert pair effect), Pb^{2+} என்ற அயனி நிலையில் இருக்கின்றன.

III A, IV A, V A, VI A, VII A, VIII A–தனிம உலோகங்களின் படிக அமைப்பு

III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A		
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

முகப்பு மைய நெருங்கிய கனசதுர படிக அமைப்பு

நெருங்கிய அறுகோண படிக அமைப்பு

நெருங்கிய இரட்டை அறுகோண படிக அமைப்பு

பொருள் மையக் கனசதுரப் படிக அமைப்பு

சில முக்கிய தனிமங்களின் படிக அமைப்பு மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. இதைத் தவிர Mn, W, Fe முதலிய உலோகங்களின்

அமைப்பையும், 4 f லான்தணேடு உலோகங்கள், 5 f ஆக்டினேடு உலோகங்களின் அமைப்பையும் கீழே விவரிப்போம்.

மாங்கனீசு (Mn)

மாங்கனீஸ் தனிமம் முக்கியமாக α-Mn, β-Mn, γ-Mn என மூன்று வடிவமைப்பில் படிகமாகிறது. இவை மூன்றும் சிக்கலான அமைப்பைப்பெற்றவை. α-மாங்கனீசில் நான்கு வித படிகக் கூட்டமைப்புகளைக் காணலாம். அவைகளின் அணைப்பு எண் 12 லிருந்து 16 வரை மாறுகிறது. அலகுக் கூட்டிலுள்ள அணுக்களின் எண்களும் மாறுகின்றன. இவ்வமைப்பின் காரணம் சரிவரத்தெரியவில்லை.

α—Mn வகை	அணைப்பு எண்	அலகுக்கூட்டில் அணுக்களின் எண்
I	16	2
II	16	8
III	13a	24
IV	12	24

a—உருத் திரிந்தவடிவம்

β-மாங்கனீசின் வடிவத்தில் இருவிதமாக வைக்கப்பட்ட அணுக்கள் வெவ்வேறு சூழ்நிலையில் இருக்கின்றன. ஒவ்வொரு விதத்திலும், ஒவ்வோர் அணுவுக்கும் அருகாமையில் 2·36A°லிருந்து 2·67A° வரைவேறுபடும் இடைதூரத்தில் 12 அணுக்கள் உள. γ-மாங்கனீசின் வடிவமைப்பில் ஒவ்வோர் அணுவைச்சுற்றிலும் 2·582A° இடைதூரத்தில் 8 அணுக்களும், 2·669A° இடைதூரத்தில் 4 அணுக்களும் உள.

டங்ஸ்டன் (W) டங்ஸ்டன் (Tungsten) சாதாரணமாகப் பொருள் மையக் கனசதுர வடிவத்தில் படிகிறது. இது α-டங்ஸ்டன், β-டங்ஸ்டன் என்ற இருவடிவமைப்பில் இருப்பதாகத் தெரிகிறது. β-வடிவம் 650°C வெப்ப நிலைக்குக்கீழ் நிலைத்தன்மையைப் பெற்றிருக்கிறது. 650°Cக்குமேல் இவ்வடிவம் α-வடிவத்திற்குள் மீளாமல் (irreversibly) மாற்றமடைவதாகத்தெரிகிறது. அருகாமையிலுள்ள அணுக்களை நோக்குங்கால் β-வடிவமைப்பில் மத்திய அணுவைச்சுற்றிலும் அருகாமையில் 12 அணுக்களும் சற்று தூரத்தில் ஆறு அணுக்களும் இருப்பதைக் காணலாம்.

இரும்பு (Fe) இரும்பு இருவடிவமைப்பில் (dimorphic) காணப்படுகிறது. சாதாரண வெப்பநிலையில் நிலைத்தன்மை பெற்றுள்ள வடிவம் α-இரும்பு என அழைக்கப்படுகிறது. அது பொருள்மையக்

கனசதுர அமைப்பையுடையது. ஃபெர்ரோகாந்த (ferromagnetic) இயல்பை உடையது. இவ்வடிவமைப்பு 906°C வரையிலும், மறுபடி 1401°C லிருந்து 1530°C வரையிலும் நிலைத்தன்மை பெற்றது. 906°C லிருந்து 1401°C வரை இரும்பு வேறு வடிவமைப்பான முகப்புமையக் கனசதுர வடிவமைப்பைப் பெற்றிருக்கிறது. இதை γ-இரும்பு என்று அழைப்பர். γ-இரும்பு காந்த இயல்பு அற்றது. அதனுடைய கூரி வெப்பநிலை (Curie point) 766°C ஆகவிருக்கிறது. இது α—γ மாறும் இடைநிலை வெப்பநிலை (Transition temperature)யை விடக்குறைந்த தாகும். கூரிவெப்பநிலையில் அணுக்களின் அமைப்பு மாறுபடவில்லை. 760°C யிலிருந்து 906°C வரையிலிருக்கும் நிலைக்கு β-இரும்பு என்ற பெயர் வழங்கினாலும் இது முக்கியமானதல்ல. α-அமைப்பில் 2·48A° தூரத்தில் எட்டு அணுக்கள், ஓர் அணுவைச்சுற்றி, உள்ளன. γ-அமைப்பில் 2·52A° தூரத்தில் பன்னிரண்டு அணுக்கள், ஓர் அணுவைச்சுற்றி, உள்ளன.

ஸ்டீல் (steel) வடிவமைப்பை இங்குக்கூறுவது பொருத்தமாகும். ஸ்டீலானது Cr, Mo, W, V, Ni, Mn, C முதலிய தனிமங்களில், ஒன்றோ, அதற்கு மேற்பட்டோ, தன்னிடையே, இரும்புடன், சேர்க்கப்பட்டுள்ளது. இருப்பினும் கார்பன் கலந்த ஸ்டீலையே இங்கு எடுத்துக்கொள்வது பொருத்தமாகும். Fe—C ஸ்டீலின் பண்பு கார்பனின் அளவையும், அது எவ்வாறு ஸீடீல் முழுவதும் பரவி யிருக்கிறது என்பதையும் பொருத்ததாகும். கார்பன் தனிம அணுவின் ஆரமும், இரும்பு தனிம அணுவின் ஆரமும் 0·60 விகிதத்தி லிருக்கிறது. இவ்விகிதம் இடைச் செருகல்-திடக்கரைசலுக்கு (interstitial solid solution) வேண்டிய விகிதத்திற்கு மிக அருகாமை யிலிருப்பதால், கார்பன் அணுக்கள் முழுவதுமாக இடைச்செருகல்-திடக்கரைசலைக்கொடுப்பதில்லை. கார்பன் அளவுக்கும், வெப்ப விளைவுக்கும் தகுந்தவாறு, ஸ்டீலில் கார்பனானது கிராஃபைட்டாகத் திடக்கரைசலிலும், Fe_3C (cementite) சேர்மமாகவும் காணப்படுகிறது. 906°Cல் ஸ்டீலில் கார்பன் γ-இரும்புடன் திடக்கரைசலிலிருக்கிறது. இதற்கு ஆஸ்டனைட் (austenite) எனப்பெயர். இஃது ஓர் எளிய இடைச்செருகல் கரைச லாகும். போதிய கார்பன் அணுக்கள் இல்லாததால் இவ்வணுக்கள் ஒழுங்கான அமைப்பில் இடம் பெறவில்லை. γ-இரும்பின் கூட்டமைப்பிலுள்ள எண்முக (octahedral) துளைகளில் கார்பன் அணுக்கள் தங்கியிருக்கின்றன. ஆஸ்டனைட்டை மெதுவாகக் குளிரவைத்தால், கார்பனின் கரைதிறன் 690°Cல் 0·9 சத விகிதத்திற்குக்குறைகிறது (1150°Cல் அதிகமாகக் கார்பன் கரைந்திருப்பது 1·9 சதவிகிதமாகும்.). 690°Cக்குக் கீழ் γ-இரும் பானது நிலைத்தன்மையை இழந்து, ஃபெர்ரைட், சிமெண்ட்டைட் கலந்த நல்லுருகக்கலவை (eutectic mixture) யாக மாறுகிறது.

ஃபெர்ரைட் என்பது 0·06 சதவிகிதம் கார்பனை இடைச்செருகல் திடக் கரைசலில் கொண்ட α-இரும்பாகும். சிமென்ட்டைட் என்பது Fe_3C சேர்மமாகும். மேலே கூறப்பட்ட நல்லுருகக் கலவைக்குப் பியர்லைட் (pearlite) எனப்பெயர். இது மென்மையானது. முத்துப் போன்று (pearl like) பளபளப்பானது.

ஆஸ்டனைட்டைத் திடீரென 150°Cக்குக் கீழ் குளிரவைத்தால் மார்டென்சைட் (martensite) என்ற திடக்கரைசல் தோன்றுகிறது. இது 1·6 சதவிகிதம் கார்பனைத் தன்னிடையே கொண்ட மிகத் தெவிட்டிய (super-saturated) α-இரும்புடைய திடக்கரைசலாகும். இதுமிகக் கடினமானது. இம்மாதிரியான, அதிவெப்பநிலையிலிருந்து திடீரெனக் குளிரவைத்த ஸ்டீல் (quenched steel)கள் நொறுங்கக் கூடியனவாகவும், கடினமுள்ளனவாகவும் இருக்கின்றன. மார்டென் சைட்டை மறுபடியும் சூடுபடுத்தி 200°C—300°C வெப்பநிலைக்குக் கொண்டுவந்தால் திடக்கரைசலானது, ஃ பெர்ரைட்டாகவும், சிமெண்ட்டைட்டாகவும் மெதுவாக மாற்றமடைகிறது. இதற்குத் தோய்தல் (tempering) எனப்பெயர். இது பியர்லைட்டைப் போன்ற இயைபுடையதாகவிருப்பினும், தோய்தலால், சற்று சுரசுரப்பான தன்மையைப்பெறுகிறது. இதற்குச்சார்பைட் (sorbite) எனப்பெயர். இம்மாற்றத்தால் இரும்பு சிறிது கடினத்தன்மையை இழந்துவலுவைப் (toughness) பெறுகிறது.

4f-லாந்தனைடு அருமண் (rare earth) உலோகங்கள்

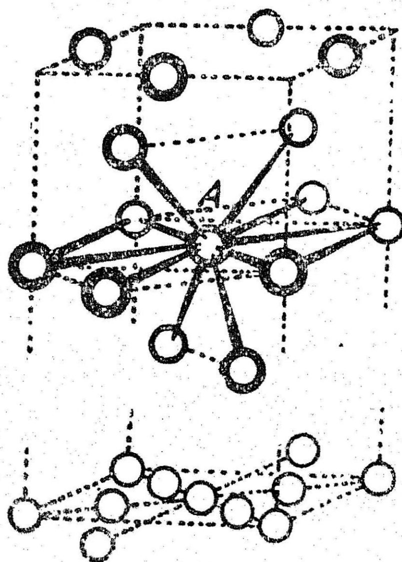
அநேக அருமண் உலோகங்கள் நெருக்கிவைக்கப்பட்ட அறு கோண வடிவமைப்பிலோ, அதில் சிறிது மாறுபட்ட வடிவமைப் பிலோ படிகமாகின்றன. ஈரோப்பியம் (Ew) என்ற உலோகம் பொருள்மைய கனசதுர வடிவத்திலும், இட்டர்பியம் (Yb) என்ற தனிமம் முகப்புமையக் கனசதுரத்திலும் படிகமாகின்றன. ஈரோப் பியத்தின் அணு ஆரம் 2·06A° ஆகும். இட்டர்பியத்தின் அணு ஆரம் 1·94A° ஆகும்.

5f-ஆக்டினைடு உலோகங்கள்

தோரியம் (Th) என்ற உலோகம் முகப்புமையக் கனசதுரப் படிகமாக விருக்கிறது. 5f-ஆக்டினைடு தனிமங்களில் பல பல்வடி வுடைமையைக் பெற்றிருக்கின்றன. உதாரணமாக: யுரேனியம் மூன்றுவடிவத்தில் படிகமாகிறது. அவையாவன: α-யுரேனியம் (660°C) ஆர்த்தோராம்பிக் வடிவம்; β-யுரேனியம் (760°C) டெட்ர கனல் வடிவம்; γ-யுரேனியம் பொருள்மையக் கனசதுரவடிவம். α-யுரேனியத்தை உருத்திரிந்த (distorted) நெருக்கிவைக்கப்பட்ட அறுகோண வடிவத்தில் படிகிறது என்றும்வைத்துக் கொள்ளலாம்.

இதில் ஒவ்வோர் அணுவைச் சுற்றிலும் நான்கு அருகாமையிலுள்ள அணுக்கள் உண்டு—இவைகளில் இரண்டு 2·76A° தூரத்திலும், மற்றைய இரண்டு 2·85A° தூரத்திலும் இருக்கின்றன. β-யுரேனியம் அதிகமான அணைப்புஎண் (coordination number)ணைப் பெற்றிருக்கிறது. அணைப்பு எண்ணின் மதிப்பு 12ம் அதற்குமேலும் இருக்கிறது. இதைப்பற்றி அதிகவிவரம் தெரியவில்லை (Acta cryst 1956, **9** 472).

யுரேனியத்தைப் போன்றே நெப்டூனியமும் மூன்று வடிவத்தில் படிகமாகிறது. α-நெப்டூனியம் (278°C) ஆர்த்தோராம்பிக் வடிவத்திலும், β-நெப்டூனியம் (540°C) டெட்ரகனல் வடிவத்திலும், γ-நெப்டூனியம் பொருள் மையக் கனசதுர வடிவமைப்பிலும் படிகமாகின்றன.



படம் 4.8

புளூடோனியத்தின் படிக அமைப்பு அலகுக் கூட்டில் A அணுவைச் சுற்றி பத்து உறுப்புகள்

புளூடோனியம் (Pu) ஆறு வடிவமைப்பில் படிகமாகிறது. அவைகளை α, β, γ, δ, δ^1, ϵ என்று பெயரிட்டழைக்கிருர்கள். β - புளூடோனியத்தின் வடிவமைப்பு சரிவரத் தெரியவில்லை. δ^1 - புளூடோனியத்தின் வடிவமைப்பும், δ - புளூடோனியத்தின் வடிவமைப்பும் சற்று திரிந்த அமைப்புகளாகும். மற்றவைகளின்

அணைப்பு எண் பத்திலிருந்து பதினாறு வரையில் மாறுகிறது. இதைக் கீழேயுள்ள அட்டவணையில் காண்க.

புளுடோனியத்தின் பெயர்	வடிவம்	அணைப்பு எண்	Pu—Pμ அணு இடைதூரம்
			A°
α	மானோகிளினிக்	12—16	3·20
β	—	—	—
γ	முகப்பு மைய ஆர்த்தோ ராம்பிக்	10	3·026 (4) 3·288 (4) 3·159 (2)
δ	முகப்பு மையக் கனசதுரம்	12	3·279
δ¹	முகப்பு மையக் டெட்ரகனல்	—	—
ε	பொருள் மைய கனசதுரம்	14	3·150

படம் (4-8)ல் A என்ற அணுவைச் சுற்றிலும் அருகாமையில் பத்து அணுக்கள் அட்டவணையில் காட்டியதுபோல் இருப்பதைக் காண்க.

உலோகப் பிணைப்பு :—உலோகங்களிடையே காணப்படும் கடத்துத்திறன் (conductance), அரிதிற் கடத்தும் தன்மை (insulation), குறை கடத்துத்திறன் (semi conductance) முதலியவைகளை விளக்க அலை இயக்கவியல் (wave mechanics) பயன்படுகிறது. இதன்படி எலெக்ட்ரான்கள் அனுமதிக்கப்பட்ட பட்டைகளில் (bands or zones)தான் இருக்கும். அவ்வாறுள்ள பட்டைகளுக் கிடையே அனுமதிக்கப்படாத (forbidden) மண்டலங்கள் இருக் கின்றன என்று அனுமானிக்கப்படுகிறது. இக்கொள்கை உலோகங் களில் காணப்படும் மின் கடத்துத்திறனையோ (supra conductivity) மீட்சி எல்லைக்கு அப்பால் உலோகங்களிடையே காணப்படும் பண்புகளையோ விளக்கத் தவறிவிட்டது.

ஒவ்வொர் எலெக்ட்ரானின் அலை சார்பு (wave function)ம் படிகத்திற்கு முழுவதுமாக ஏற்றுக்கொள்ளப்பட்ட ஒன்றாகும். ஆகையால் பட்டைக் கொள்கை (band theory)யானது மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல் கொள்கை (molecular orbital theory)யைப்போல் படிக முழுவதற்கும் பொருந்தும் தன்மையதாகவுள்ளது. இது மூலக்கூறு களிலுள்ள பிணைப்பை மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல் கொள்கையால் விளக்குவதை ஒக்கும். உலோக இணைதிறன் பிணைப்பு (valency bond)க் கொள்கை அவ்வாறில்லை. இக்கொள்கை வேறுபட்டது. ஓர் உலோக அணுவைச் சுற்றியுள்ள, அருகாமையிலுள்ள மற்ற உலோக அணுக்கள் எலெக்ட்ரான் பிணைப்பால் பிணைக்கப்

பட்டுள்ளன என்று எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. முகப்பு மைய கனசதுர அமைப்பிலும், நெருக்கி அமைக்கப்பட்ட அறுகோண படிகத்திலும், ஒவ்வோர் அணுவைச் சுற்றிலும் பன்னிரண்டு மற்ற அணுக்கள் உள. பொருள் மையக் கனசதுர வடிவமைப்பில் அணைப்பு எண் (coordination number) எட்டாகும். இந்த மதிப்பும் அலோகப் படிகங்களின் அணைப்பு எண்ணைவிட அதிகமானதே. உலோகப் படிகங்கள் வலுவுள்ளதாகவிருப்பதால் அணுக்களைப் பிணைத்திருக்கும் விசை, வாண்டர்வால் விசை (Vander Waal's forces)யைவிட வலு மிகுந்தது. இந்தப் பிணைப்பை உலோகப் பிணைப்பு என்கிறோம். உலோகப் பிணைப்பில் (metallic bond) பல அணுக்களை அல்லது அயனிகளை மிகச் சில எலெக்ட்ரான்களே பிணைத்திருக்கின்றன. உலோக அணுக்கள் தங்களுடைய இணை திறன் எலெக்ட்ரான்கள் சிலவற்றையோ அல்லது முழுவதையுமோ இழந்து நேர் மின் அயனிகளாக விருக்கின்றன. விடப்பட்ட எலெக்ட்ரான்கள் ஓர் இயங்கு கூட்டமைப்பில் (mobile lattice) ஈடுபட்டு மேலே கூறிய அயனிகளைப் பிணைக்கின்றன. உலோகப் பிணைப்பானது சம வலுப்பிணைப்பு (covalent) மல்ல, மின் வலுப் பிணைப்பு (electro valent) மல்ல. இரண்டுக்கும் மாறுபட்ட தனிப் பிணைப்பாகும். அலோகங்களில் இப்பிணைப்பு இல்லாததற்குக் காரணம், அலோக அணுக்களிடையே எலெக்ட்ரானை வசீகரிக்கும் தன்மை அதிகம். ஒவ்வோர் அலோக அணுவும் எலெக்ட்ரானைப் பிரிந்திருக்க இயலவில்லை. ஆகையால் அலோகங்களிடையே இயங்கிக் கொண்டிருக்கும் எலெக்ட்ரான் மண்டலத்தைக் காண்பதரிது. உலோகங்களிடையே காணப்படும் மின் கடத்துத் திறம் எலெக்ட்ரானின் இயங்குக் கூட்டமைப்பாலேயாகும்.

பாலிங் (Pauling) என்ற விஞ்ஞானி உலோகப் பிணைப்புக்கும் சாதாரண சம வலுப்பிணைப்புக்கும் (covalent bond) வேறுபாடில்லை எனக் கூறுகிறார். உலோகப் படிகங்களின் அணைப்பு எண், சாதாரண சம வலுப்பிணைப்பு படிகங்களிலிருப்பதைவிட அதிகமாக விருப்பதால், அணுக்களிலுள்ள எல்லா வெளி எலெக்ட்ரான்களும் பிணைப்பை உருவாக்குவதில் பங்குகொள்ளுகின்றன என்பது பாலிங் என்பவரின் விளக்கமாகும். மேலும் அவைகளிடையே உடன் இசைவும் (resonance) காணப்படுகிறது. உலோகப் பிணைப்பு அதிகமாக அதிகமாக உடன் இசைவும் அதிகமாகும். இதனால் உலோகப் படிகத்தின் நிலைத்தன்மை அதிகரிக்கிறது. இதனால்தான் நெருக்கிய அமைப்பு (close packed structure) உலோகங்களில் ஏற்பட்ட அணைவு எண்ணும் அதிகமாகவிருக்கிறது. இதற்குத் தகுந்தாற்போல் சம வலுப்பிணைப்பிலிருந்து உலோகப் பிணைப்புக்கு மாறுவதும், உலோகப் பிணைப்பிலிருந்து சம வலுப்பிணைப்புக்கு

மாறுவதும் சகஜம். ஆனால் அயனிப் பிணைப்பிலிருந்து உலோகப் பிணைப்புக்கு மாறுவது மிகச் சொற்பம். கார்பன், சிலிகன், ஜெர் மேனியம், டின் முதலிய தனிமங்கள் சம வலுப்பிணைப்பிலிருந்து உலோகப் பிணைப்புக்குச் சுலபமாக மாறுகின்றன. Fe S_2 (pyrites) போன்ற சம வலுப்பிணைப்புச் சேர்மங்கள் உலோகப் பிணைப்பின் பண்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. இத்தத்துவம் பின்ன இணை திறனைச் சாத்தியமாக்குகிறது. அணு விட்டங்களை நோக்குங்கால் பொட்டா சியத்திலிருந்து வனடியம் வரை மெதுவாகக் குறைந்துகொண்டு வருவதைக் காணலாம்.

K	Ca	Sc	Ti	V
2·35	1·97	1·64	1·47	1·35A°

இதுபோலவே ருபிடியத்திலிருந்து நயோபியம் வரை அணுவிட்டம் குறைவதையும், சீசியத்திலிருந்து டான்டலம் வரை, அணுவிட்டம் குறைவதையும் காணலாம். இக்குறைப்பு பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்கள் ஒன்றிலிருந்து ஐந்துவரை அதிகரிப்பதால், அவைகளிடையே உடனிசைவு அதிகரித்து அணுக்களிடையேயுள்ள இடைதூரம் குறைவதாலாகும். ஆனால் ஆறுவது தொகுதியிலிருந்து எட்டாவது தொகுதி வரையிலுள்ள தனிம உலோகங்களின் அணுவிட்டங்கள் மாறுமலிருப்பதைக் காணலாம் :

Cr	Mn	Fe	CO	Ni
1·29	1·37	1·26	1·25	1·25A°

இதிலிருந்து இவைகளிலுள்ள ஒன்பது ஆர்பிட்டல்களும் (ஒரு s, மூன்று p, ஐந்து d) முழுவதுமாகப் பிணைப்புக்குப் பயன்படுத்தப்பட வில்லை எனத் தெரிகிறது. 5·78 ஆர்பிட்டல்கள் spd பிணைப்புக்கும், 2·44 ஆர்பிட்டல்கள் பிணைப்பிலீடுபடாத அணு ஆர்பிட்டலான dக் கும், மீதியுள்ள 0·78 ஆர்பிட்டல் உலோக ஆர்பிட்டலுக்கும், பயன்படுகின்றன.

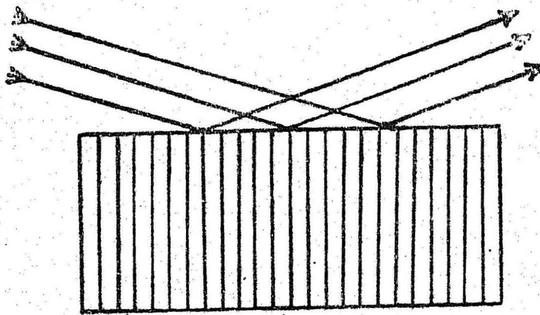
பிணைப்புக்கான 5·78 ஆர்பிட்டலைக்குரோமியத்திலிருந்து நிக்கல் வரையிலுமுள்ள தனிமங்களுக்கும், மோலிபிடீனத்திலிருந்து, பல்லாடியம் (Pd) வரையிலுமுள்ள தனிமங்களுக்கும், டங்ஸ்டனி (W) லிருந்து பிளாடினம் (Pt) வரையிலுமுள்ள தனிமங்களுக்கும், யுரேனியத் (U) திலிருந்து க்யூரியம் (Cm) வரையிலுள்ள தனிமங் களுக்கும் பொருந்துமெனக் கொள்ளப்படுகிறது. இரும்பில் (Fe) மொத்த கடைசி, d, s, எலெக்ட்ரான்கள் எட்டாகும், கோபால்ட்டில் ஒன்பதாகும், நிக்கலில் பத்தாகும், இரும்பில் அணு ஆர்பிட்டலுக் களிக்கப்பட்ட (8—5·78) 2·22 எலெக்ட்ரானனது அணு ஆர்பிட்ட லான 2·44 ஐ விடக்குறைவு. ஆகையால் சுழற்சி (Spin)யில் ஜோடி சேருவதில்லை. ஆனால் கோபால்டில் d. ஆர்பிட்டலுக்கான

(9—5·78) 3·22 எலெக்ட்ரான் 2·44ஐவிட அதிகம். எஞ்சியுள்ள (3·22—2·44) 0·78 எலெக்ட்ரான் ஜோடி சேர்ந்துள்ளது. அது போலவே நிக்கலில் (4·22—2·44) 1·78 எலெக்ட்ரான்கள் ஜோடி சேர்ந்துள்ளன. ஆகையால் காந்தத்திருப்புத்திறன் இரும்பில் 2·22 B.M. ஆகவும், கோபால்ட்டில் 1·66 B.M. ஆகவும், நிக்கலில் 0·66 B.M. ஆகவும் இருக்கிறது. B.M என்பது போர் மாக்னடான் (Bohr Magnetons) என்ற அளவை அலகைக்குறிக்கிறது.

அணு அமைப்பும் படிக அமைப்பும்

படிக அமைப்பை இருவகையாகப்பிரிக்கலாம். ஒன்று இலட்சிய படிகம் (ideal crystal). மற்றொன்று இயல்பு படிகம் (normal crystal). இயல்பு படிகத்தை வழவழப்பான (mosaic) அமைப்புள்ள இயல்பு படிகமாகக் கொள்ளலாம். இலட்சிய படிகத்தின் அலகு அலகுக் கூடாகும். அலகுக் கூட்டமைப்பைப் பலதடவை பெருக்கிக் கிடைப்பது இலட்சியப் படிகம். ஒவ்வோர் அலகுக்கூட்டிலும் ஒரே எண்ணிக்கையில் அணுக்களிருப்பதோடல்லாமல் ஒரே மாதிரி யாகவும் அணுக்கள் அமைக்கப்பட்டிருக்கும். இயல்பு படிகங்களின் உள்ளமைப்பு இலட்சிய படிகத்தைப் போலிருக்கவேண்டுவதில்லை.

X-கதிர் மீட்சியில் இலட்சியபடிகத்தின் தளத்திலுண்டாகும் மீட்சிக்கும், இயல்பு படிகத்தின் தளத்திலுண்டாகும் மீட்சிக்கும்

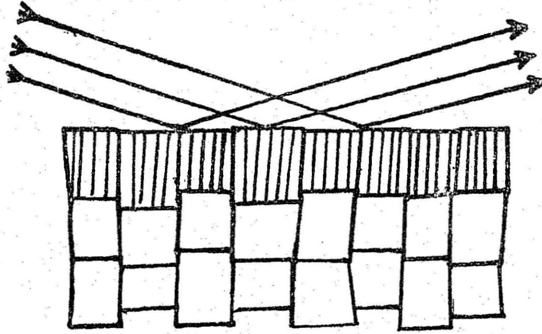


(a)

படம் 4.9 (a)
இலட்சிய படிகத்தினுல் X — கதிர்மீட்சி

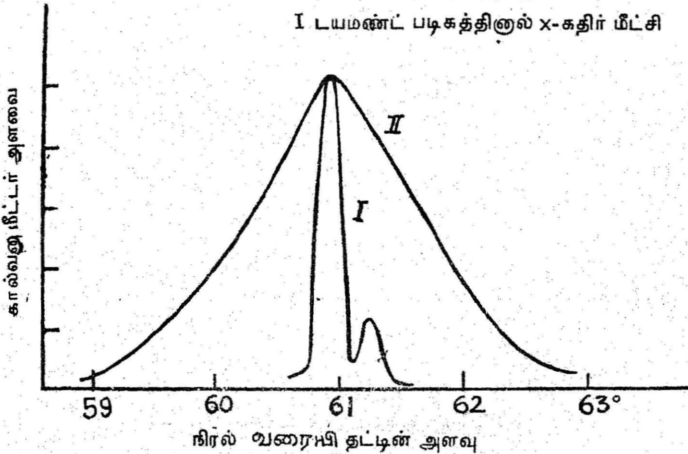
வேறுபாடு உண்டு. படம் (4—9)ல் பார்க்கவும். ஒரே அலை நீள முள்ள X-கதிர் கற்றையைச் சுழலும் படிகத்தின் வழியாகப்புகுத்தி மீட்சியுற்ற கதிரை அயனியாதல் கலத்தினுள் பாய்ச்சினுல் உண்டா கும் மின்னேட்டமாற்றத்தை மின்னேட்டங்காட்டி (galvanometer)

யினுல் அளந்து அதன் அளவையும், சுழலும் நிறநிரல்மானி (spectrometer)யின் தட்டின் கோணத்தையும் வைத்து, வரைந்துள்ள



படம் 4.9 (b)
மொஸாயிக் படிகத்திலுல் X— கதிர் மீட்சி

வரைகோட்டைப் படம் (4-10)ல் காணலாம். இயல்பு படிகத்தின் மீட்சி, இலட்சிய படிகத்தின் மீட்சியைவிட அதிக அளவு இருப்ப



படம் 4.10

துடன், மீட்சியுறும் கோணத்தின் எல்லையும் அதிகமாகக்காணப் படுகிறது. மீட்சியுறும் அளவின் தொகையும் (வரைகோட்டினுள்

அடங்கியுள்ளபரப்பு) இயல்பு படிகத்தில் அதிகமாகக் காணப் படுகிறது.

வழவழப்பான புறப்பரப்பை (mosaic surface) யுடைய இயல்பு படிகத்தில் எல்லா அணுக்களும் ஒழுங்கானமுறையில் அமைக்கப்பட வில்லை. படிகங்கள் பல வழவழப்பான புறப்பரப்பையுடைய மிகச் சிறிய படிகங்களாக உடைக்கப்பட்டு ஒட்டியிருப்பது போலிருக்கிறது. இச் சிறு படிகங்களின் பரிமாணம் 10^{-5} செ.மீ. இருக்கலாம். ஒவ் வோர் சிறு படிகமும் இலட்சிய படிகமாகும். ஆனால் அவை சேர்த்து வைக்கப்பட்டிருக்கும் அமைப்பில்தான் மாறுதலிருக்கிறது. அவை ஒழுங்கான முறையில் சேர்த்து வைக்கப்பட்டிருக்கவில்லை.

உலோகங்களிலும், உலோகக்கலவை (alloy) களிலும், அவை களின் படிக அமைப்புக்குத்தகுந்தவாறு பொருளின் இயல்பு மாறுகிறது. சாதாரண மைக்ராஸ் கோப்பின் வழியாக உலோகக் கலவையின் அமைப்பை ஆராயவேண்டுமானால் அதிலுள்ள உறுப்புக்கள் 10^{-4} செ.மீ. பரிமாணமுள்ளதாக விருத்தல்வேண்டும். X-கதிர் முறையால் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட அணுவின் அமைப்பு 10^{-8} செ. மீ. பரிமாணமுடையது. அணுக்களின் இடைதூரம் $2-3\times10^{-8}$ செ.மீ. ஆகும். கூட்டின் பரிமாணம் $2-12\times10^{-8}$ செ.மீ. 10^{-4} லிருந்து 10^{-8} செ. மீ வரையிலுமுள்ள பரிமாணமே உலோகத்தின் எந்திரப்பண்பை (mechanical quality) மதிப்பிடமுக்கியமானது. இந்த மண்டலத்தில் X-கதிரின் ஆய்வினாலும் முன்னேற்றமேதும் ஏற்படாததால், உலோகத்தின் பண்பிணையும், உலோகக்கலவையின் பண்பிணையும், அதிகமாக நேரிடையாக அறிந்துகொள்ளும் வாய்ப்பில்லை.

நெருக்கிவைக்கப்பட்ட அமைப்பைப்பெற்று, தூய்மையான நிலையிலுள்ள இரும்பு, காப்பர் போன்ற உலோகங்கள் மிருதுவாக விருக்கின்றன. ஏனெனில் இவைகளிலுள்ள அயனிகள், சமவலுப் பிணைப்பாலோ, மின்வலுப்பிணைப்பாலோ, பிணைக்கப்படாமல் எலெக்ட்ரான் சூழலால் (atmosphere) பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. தனி ஒற்றைப்படிகம் (single crystal) மாசு அற்றதாகவும், குறையற்றதாக வும், வேறு அணுக்களின் சேர்க்கையற்றதாகவும் இருப்பின் மீட்சி எல்லை (elastic limit) பூஜ்யத்தை எட்டும். மாசுக்களைப் புகுத்தப் புகுத்த வேண்டிய பண்புகளைப்பெறமுடிகிறது. குளிர் எந்திரவினை (cold working)யில் தனிஒற்றைப்படிகம், 10^{-4}, 10^{-5} செ.மீ. அளவுள்ள சிறு படிகங்களாக உடைக்கப்பட்டு, அச்சிறுபடிகங்களின் செயற்கை அமைப்பாலும், நெறிப்படுத்துவதாலும் (orientation) அவைகளின் தகவுத்திரி (strain) பாலும் புதுப்பண்புகளைப்பெறுகிறது. அன்றாடம் பயன்படும் அநேக உலோகக் கலவைகளின் பண்புகள், வீழ்படிவு—

கடினமாதல் (precipitation-hardening) முறை, நாட்பட்டுவன்மை யாதல் (age hardening) முறை, வெப்பமுறை, முதலியவைகளால், மாற்றப்படுகின்றன. இரு உலோகக்கலவை அமைப்பை (Binary alloy system) எடுத்துக்கொண்டால் கடினத்தன்மையைக் கொடுக் கும்கூறு (component) சிறு அளவில் கரைப்பான்-உலோகத்துடன் கலந்து உருக்கப்படுகிறது. பிறகு கலவை திடீரெனக் குளிரவைக்கப் படுகிறது (quench). குறைவெப்பநிலையில் கரைதிறன் குறைவான படியால் திடக்கரைசல் மிகத்தெவிட்டிய கரைசலாக (supersaturated solution) விருக்கிறது. பிறகு நாட்பட்டு வைக்கும் முறைக்கு உட் படுத்தப்படுகிறது. உருகு நிலைக்கு மிகத்தாழ்ந்த வெப்பநிலையில் பல நாட்கள் வைத்திருப்பதற்கு நாட்பட்டுவைக்கும் (ageing) முறை யெனப்பெயர். இப்பொழுது திடக்கரைசல் பிரிய ஆரம்பிக்கிறது. சில திடக்கரைசலில் கூறுகள் பிரிவதற்குச் சற்றுமுன்பு மேல்மட்ட வன்மையை (maximum hardening)ப் பெறமுடிகிறது. சில உலோகக் கலவையில் கீழ்படிவு ஆனபிறகு வன்மையைப் பெற முடிகிறது. அதிக அளவிலுள்ள கரைப்பான் உலோகக் கூட் டமைப்பி (lattice) லிருந்து பிரிந்து வெளிவந்து தனியாகப் படிகமா வதற்குக் கீழ்படிவு ஆதல் (precipitation) எனப்பெயர். காப்பர்—அலுமினியம் (Cu-Al) உலோகக்கலவையை 140°C வெப்ப நிலையில் 22 மணி நேரம் வைத்திருந்தால் பிரிகை ஏற்பட்டுக் கீழ்படிவு ஆவதற்கு முன்பேயே கடினத்தன்மையைப் பெற்றுவிடுகிறது. 7·5 சதவிகிதம் காப்பரைக் கொண்ட Ag-Cu உலோகக்கலவையில் குளிரவைப்பதால் காப்பர் முழுவதுமாக வெளிவந்து வீழ்படிவாகி விடுகிறது.

அடுத்தபடியாகக் கட்டுப்படுத்தி ஆறவிடலை (annealing)ப் பார்ப்போம். தோராயமாக $Fe\,Cu_4\,Ni_3$ என்ற இயைபையுடைய உலோகக் கலவையானது 800°C-க்குமேல் நெருக்கிவைக்கப்பட்ட முகப்பு மையக் கனசதுர அமைப்பையுடையது. 650°C-ல் கட்டுப் படுத்தி ஆறவிட்டால் $Fe\,Cu_{13}\,Ni_6$, $Fe\,Cu\,Ni_2$, என்ற இயைபுகளை யுடைய இரண்டு திடநிலைமை (phase)களில் பிரிகிறது. இவை யிரண்டுமே நெருக்கிவைக்கப்பட்ட கனசதுர அமைப்பை யுடையவை. ஆனால் அவைகளின் அலகுக்கூட்டின் பரிமாணங்கள் வேறுபட்டவை. மெதுவாக ஆறவைத்தால் (திடீர் குளிரவைப் புக்கும் (quenching), கட்டுப்படுத்திய ஆறவிடலு (annealing)க்கும், இடையிலிருக்கும் முறை) இரண்டு நிலைமையாகப் பிரியாமலிருக்கப் படிகங்கள் முயற்சிக்கின்றன. படிக அலகுக்கூட்டின் பரிமாணங்கள் வேறுபட்டிருப்பதால், செதில் அடுக்கு (lamellar) அமைப்பைப் பெறுகிறது. ஓர் அடுக்கு அதிக இரும்பு அணுக்களையுடை யதாகவும், அடுத்த அடுக்கு அதிக காப்பர் அணுக்களையுடை யதாகவும் படிகிறது. ஒவ்வொரு செதிலும் சில நூறு அணுக்கள் அகலமும், சுமார் 50 அணுக்கள் கனமும் உள்ளதாகும்.

திடக் கரைசல்கள் (Solid solutions)

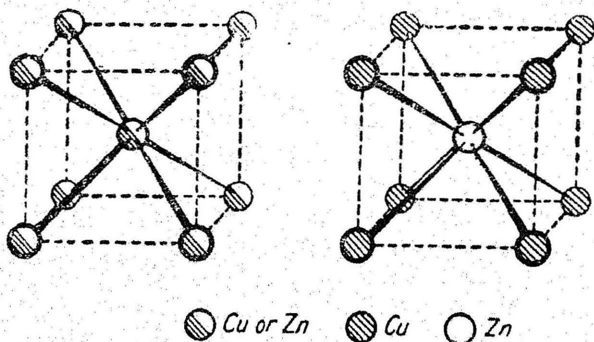
திடக் கரைசல் ஏற்பட ஏதுவான காரணங்கள் மூன்ருகும். (1) உலோகங்கள் முற்றிலும் முரண்பட்ட வேதிப் பண்புகளை உடையவைகளாகில் திடக் கரைசல் உண்டாவது கடினம். A-பத்தி (A sub-group) தனிமங்களும், B-பத்தி தனிமங்களும் சேர்ந்து திடக் கரைசலைக் கொடுக்கா. B-பத்தி பிந்தைய தொகுதியைச் சேர்ந்ததாகவிருப்பின் A-பத்தி தனிமத்துடன் சேர்ந்து உலோகச் சேர்மத்தைத்தான் கொடுக்க முடியும். ஆனால், அதே பத்தியைச்சேர்ந்த தனிமங்கள் சேர்ந்து திடக் கரைசலைக் கொடுக்கக் கூடும். உதாரணமாக K-Rb; Ag-Au; Cu-Au; As-Sb; Mo-W; முதலியவை குறிப்பிடத்தக்க திடக் கரைசல்களாகும். (2) அதே பத்தியிலுள்ள தனிமங்களில் இரண்டு சேர்ந்து திடக் கரைசலைக் கொடுக்கும்பொழுது, அவைகள் ஒவ்வொன்றின் இயைபு (Composition) சதவிகிதம் அவைகளின் அணுக்களின் பரிமாணத்தைப் (size) பொருத்ததாகும். அமைப்பிலுள்ள அணுவை வேருெரு தனிம அணுவால் பதிலீடு செய்யும்பொழுது, அணுக்களின் பரிமாணத்தில் வேறுபாடு இருந்தால், உருத்திரிந்து, கரை பொருளின் அடர்வு அதிகமாக அதிகமாகக் கூட்டு அமைப்பின் பரிமாணமும் மாற எத்தனிக்கும். இம்மாற்றம் நேர்தன்மையது (linear) என்று வெகார்டு விதி (Vegard's law) கூறுகிறது. அநேக இடங்களில் இவ்விதியின்படி நடைபெறவில்லை. கரைப்பானின் அணு ஆரத்திற்கும், கரைபொருள் அணுவின் ஆரத்திற்குமுள்ள வேறுபாடு 15 சதவிகிதத்திற்கு மேலிருந்தால் திடக் கரைசல் அதிகமாக உண்டாவதில்லை. அதிவெப்பநிலையில் ஒருவாறு திடக் கரைசல் ஏற்படுகிறது. திடீரெனக் குளிரவைக்கும்பொழுது வீழ்படிவு-கடினமாதல் (precipitation hardening) ஏற்படுகிறது. (3) இரண்டு தனிம உலோகங்கள் ஒன்றில் ஒன்று கரைவதென்பது பல விலக்குகளுக்கும், பல எல்லைகளுக்கும் உட்பட்டதாகும். ஹீம்-ரோதரி விதி (Hume-Rothery rule)யின்படி குறை இணைதிறனையுடைய உலோகம் தன்னுள் அதிக இணைதிறனையுடைய உலோகத்தை அதிக அளவில் கரைத்துக்கொள்ளும். இவ்விதிக்கும் விலக்கு உண்டு. இருப்பினும் அநேக தனிமங்கள் ஹும்-ரோதரி விதியின்படி நடக்கின்றன. தலைகீழாகப் பார்க்குமிடத்து மிகை இணைதிறனையுடைய உலோகம் தன்னுள் குறை இணைதிறனுள்ள உலோகத்தை அதிக அளவில் கரைப்பதில்லை.

சில்வருள் சின்க் கரைதல்	37·8% Zn. கரைகிறது.
சின்க்குள் சில்வர் கரைதல்	6·3% Ag. கரைகிறது.
காப்பருக்குள் சின்க் கரைதல்	38·4% Zn. கரைகிறது.
சின்க்குள் காப்பர் கரைதல்	2·3% Cu கரைகிறது.

ஒழுங்குள்ள - ஒழுங்கற்ற தோற்றப்பாடும், மிகை அமைப்பும் (order - disorder phenomenon and superstructure)

சில உலோகக் கலவைகளை உருக்கி மெதுவாகக் குளிர வைத்தாலோ அல்லது திடீரெனக் குளிரவைத்த பிறகு, தேவையான வெப்ப மாற்றத்திற்கு உட்படுத்தினாலோ, அமைப்பின் முழுவதிலும், அணுக்களின் இடமாற்றம் ஏற்பட்டு ஒழுங்குள்ள மிகை அமைப்பு ஒன்று கிடைக்கப்பெறுகிறது. உதாரணம்: காப்பர்-தங்கம் (Cu-Au) உலோகக் கலவை.

மிகை அமைப்பைப் பெற, அணுக்களின் இடமாற்றத்திற்குமுன், அணுக்களின் தேவையான வெப்ப ஆற்றலையும், இரு நிலைமைக்கு முள்ள நிலை ஆற்றல் வேறுபாட்டைக் கடக்கத் தேவையான ஆற்றலையும், அணுக்கள் பெற்றிருக்க வேண்டும். வரிசையற்ற நிலையிலிருந்து வரிசையுள்ள நிலைக்கு மாற்றம் ஏற்படுவது, எடுத்துக் கொண்ட அணுவைச் சுற்றிலுமுள்ள மற்ற அணுக்களின் நிலையைப் பொருத்ததாகும். இம்மாற்றத்தின் செயல் முறை (process) துவங்கி விட்டால் தானே வேகமாகச் செல்ல ஆரம்பித்துவிடும். சில சமயங்



படம் 4.11

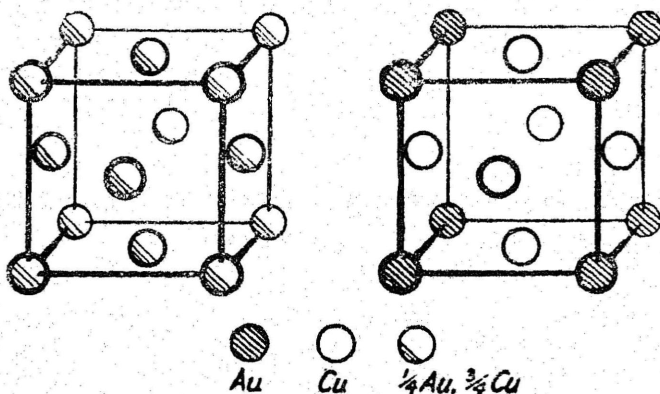
β-பித்தளையின் ஒழுங்கற்ற — ஒழுங்குள்ள நிலை

களில் இம்மாற்றத்தை உருகுநிலைக்கு ஒப்பிடுவது உண்டு. இது முற்றிலும் தவறாகும். ஏனெனில் இம்மாற்றத்தில் முழு அமைப்பும் ஒரே நேரத்தில் சீர்குலைவதில்லை. குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையிலும் ஏற்படுவதில்லை. வெப்பநிலை மாறிக்கொண்டேயிருக்கும்பொழுது, குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை எல்லைக்குள் ஏற்படுகிறது. கண்ணாடி உருகு வதும் இதைப்போன்றதுதான். அணுவின் மத்தியானது (centre) ஒழுங்கு நிலையிலும் ஒழுங்கற்ற நிலையிலும் சற்றே இடமாற்றமடை கிறது. XY-மாதிரி உலோகக் கலவையிலும், X_3Y-மாதிரி உலோகக் கலவையிலும் இம்மாதிரியான மாற்றம் நடைபெறுகிறது.

β - பித்தளை (β - brass)

β-பித்தளையில் காப்பர் அணுக்களும், சின்க் அணுக்களும் இருக்கின்றன. இவ்விரண்டு அணுக்களும் பொருள் மையக் கனசதுரக் கூட்டமைப்பில் இருக்கின்றன. படம் (4—11)ல் காட்டியபடி ஒழுங்கற்ற நிலையில் அணுமத்தியிருக்குமிடத்தில் சின்க் அல்லது காப்பர் அணு இருக்கும். ஒழுங்கற்ற நிலையிலிருந்து ஒழுங்குள்ள நிலைக்கு மாற்றம் 300°C வெப்பநிலை நெடுக்கத்தில் (range) ஏற்படுகிறது. தொடர்ச்சியாக 470°C-க்குக் கீழ் இம்மாற்றம் நடைபெறுகிறது. இது XY-மாதிரி உலோகக் கலவையைச் சேர்ந்ததாகும்.

Fe_3 Al உலோகக்கலவை இது X_3 Y-மாதிரி உலோகக் கலவையைச் சேர்ந்ததாகும். மற்ற உதாரணங்கள்: Cu_3 Au, Cu_3 Pd, Ni_3 Fe. மேலே கூறப்பட்ட Fe_3 Al உலோகக் கலவை, மற்றவையினும் சற்று மாறுபட்டது. பொருள் மையக் கனசதுர அமைப்பையுடைய இரும்பில், கால் பாகம் அலுமினிய அணுவால் பதிலீடு செய்யப்பட்டுள்ளது. இந்த உலோகக் கலவை Al_3 Ti உடன் ஒத்த அமைப்பை (isostructural)யுடையது.



படம் 4.12
Cu_3 Au வின் படிக அமைப்பு ஒழுங்கற்ற — ஒழுங்குள்ள நிலை

Cu_3 Au, Cu_3 Pd, Ni_3 Fe, முதலியவைகளில் அணுக்கள் முகப்பு மையக் கனசதுர அமைப்பில் இருக்கின்றன. இதில் ஒழுங்கற்ற நிலையிலிருந்து ஒழுங்குள்ள நிலைக்கு மாற்றமேற்படுவது மிக மெதுவாக நடைபெறுகிறது. மிகை வெப்பநிலையிலிருந்து, குறை வெப்பநிலைக்கு, திடீரெனக் கொண்டுவரும்பொழுது இம்மாற்றம் மேலும் தடைபடுகிறது. அநேக நாட்கள் கட்டுப்படுத்தி மெல்ல ஆறவிட்ட (anneal) பிறகே ஒழுங்குள்ள நிலைக்கு மாறுகிறது.

Cu_3 Au உலோகக் கலவையில் இம்மாற்றத்திற்கு உள்ளுறை வெப்பம் இருப்பதாகத் தெரிகிறது. Ni_3 Fe உலோகக் கலவையில் மாற்றம் மிக மிக மெதுவாக நாள்பட்டு ஏற்படுவதால் மாற்றத்திற்கு உள்ளுறை வெப்பம் இல்லை எனத்தெரிகிறது. படத்தில் Cu_3 Au-வின் ஒழுங்கற்ற நிலையும், ஒழுங்குள்ள நிலையும் காட்டப் பட்டுள்ளன.

உலோகக் கலவைகளின் அமைப்பு (Structure of alloys)

காப்பர் தனிமம் முகப்பு மையக் கனசதுர அமைப்பில் படிகிறது. சின்க் தனிமம் நெருக்கி அமைக்கப்பட்ட அறுகோண வடிவத்தில் படிகிறது. α-பித்தளை என்ற உலோகக் கலவையில் 32 சதவிகித சின்க் (Zn) காப்பரில் கரைந்திருக்கிறது. η-பித்தளை (η-brass) என்ற உலோகக் கலவையில் 5 சதவிகித காப்பர், சின்க்கில் கரைந் திருக்கிறது. இக்கரைசலால் படிகக் கூட்டமைப்பில் மாற்றமில்லை. இவ்விரண்டு எல்லைக்கும் நடுவில் மூன்று வேறுபட்ட திடநிலைமைகள் உள்ளன. இவை β - நிலைமை, γ - நிலைமை, ϵ - நிலைமையாகும். β-நிலைமை (β-phase) பொருள் மையக் கனசதுர வடிவமைப்பைப் பெற்றது. γ-நிலைமை சற்றுச் சிக்கலான அமைப்பைப் பெற்றுத் தனது அலகுக் கூட்டில் 52 அணுக்களைப் பெற்றிருக்கிறது, ϵ-நிலைமை நெருக்கி அமைக்கப்பட்ட அறுகோண படிக அமைப்பையுடையது. β-நிலைமையின் இயைபு Cu Zn ஆகும். γ-நிலைமையின் இயைபு $Cu_5 Zn_8$ ஆகும். ϵ-நிலைமையின் இயைபு $Cu Zn_3$ ஆகும். சில இரட்டைத் தனிமச் சேர்க்கைகளில் γ-நிலைமையின் அலகுக் கூட்டில் 52லிருந்து 416 அணுக்கள்வரை இருக்கின்றன. இம்மாதிரியான β—, γ—, ϵ—, நிலைமைகள் மற்ற இரட்டை உலோகக் கலவை களிலும் காணப்படுகின்றன.

மேலே கூறப்பட்ட ஒவ்வொரு நிலைமையிலுமுள்ள சேர்மத்தின் மொத்த இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களை (valency electrons), அதிலுள்ள அணுக்களின் எண்ணால் வகுத்தால் ஒரு விகிதம் கிடைக்கிறது. இவ்விகிதம் ஒவ்வொரு நிலைமைக்கும் வெவ்வேறான மதிப்பைப் பெற்றது. இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்கள் என்பன கடைசியில் பூர்த்தி செய்யப்பட்ட கூட்டிற்கு வெளியே எண்ணிக் கிடைத்த எலெக்ட்ரானாகும். இது அநேகமாக 28, 46 அல்லது 78க்கு மேலுள்ள எஞ்சிய எலெக்ட்ரானாகும். ஆவர்த்தன அட்ட வணையின் எட்டாவது பத்தித் தனிமங்களின் சுய (free) எலெக்ட் ரான்கள் இல்லையெனக் கொள்ளப்படுகிறது. γ - நிலைமையிலுள்ள உலோகக் கலவைகள் நொறுங்கும் தன்மையனவாகவும், குறைந்த மின்கடத்துத் திறனுடையவைகளாகவும் காணப்படுகின்றன. சம வலுப்பிணைப்புத் தன்மை உலோகக் கலவைகளிலுமுண்டு என்பதை

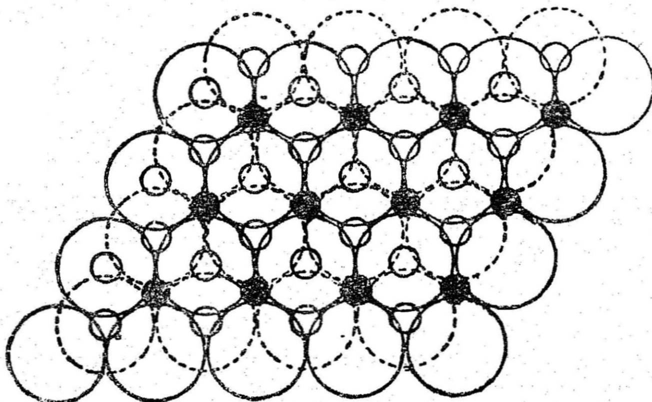
இஃது எடுத்துக் காட்டுகிறது. பல சேர்மங்களின் ஒத்த நிலைமை களின் ஒத்த விகிதம் இருப்பதைக் கீழே காண்க :

நிலைமை	உலோகக் கலவை	எலெக்ட்ரான்கள் இணைதிறன்	அணுக்களின் எண்ணிக்கை	விகிதம்
β-நிலைமை	Cu Zn	3	2	3 : 2
	Ag Cd	3	2	3 : 2
	Au Zn	3	2	3 : 2
	Cu_3 Al	6	4	3 : 2
	Cu_5 Zn	9	6	3 : 2
γ-நிலைமை	Na_{31} Pb_8	63	39	21 : 13
	Cu_5 Zn_8	21	13	21 : 13
	Cu_9 Al_4	21	13	21 : 13
	Cu_{31} Sn_8	63	39	21 : 13
	Ni_5 Zn_{21}	42	26	21 : 13
	Ag_5 Cd_8	21	13	21 : 13
ϵ-நிலைமை	Cu Zn_3	7	4	7 : 4
	Cu_3 Sn	7	4	7 : 4
	Ag Cd_3	7	4	7 : 4
	Au_3 Sn	7	4	7 : 4

இடைச் செருகல் சேர்மங்கள் (Interstitial compounds) :

இடைநிலை உலோகங்களான குரோமியம், மாங்கனிசு, இரும்பு, மாலுபிடீனம் முதலியவை இலேசான தனிமங்களான ஹைட்ரஜன், போரன், கார்பன், நைட்ரஜன் முதலியவைகளுடன் சேர்ந்து Cr_2 N, Mn_4 C, Fe_2 N, Fe_3 C, Fe_2 B, Mo_2 C முதலிய சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன. இச்சேர்மங்கள் உலோகப் பண்பைப் பெற்றிருக்கின்றன. ஆனால், மற்ற உலோகத் தனிமங்கள் H, C, N தனிமங்களுடன் சேர்ந்து விளையும் Na H, Ca C_2, Al N போன்ற சேர்மங்கள் அலோகத் தன்மையானவை. X-கதிர் ஆய்வின்படி நோக்குமிடத்து இரண்டுவித சேர்மங்களின் கூட்டமைப்பிலும் வேறுபாடு காணப் படுகிறது. முதலாவதாகக் கூறப்பட்ட சேர்மங்களில், இலேசான தனிமங்களின் அணுக்கள் படிகக் கூட்டமைப்பில் இடைநிலைத் தனிம அணுக்களை இடப்பெயர்ச்சி செய்யவில்லை. அதற்குப் பதிலாக உலோக அணுக்களின் அமைப்பைக் குலைக்காமல் அவை களினிடையே செருகிக் கொண்டிருக்கின்றன. இதனால் உலோகக் கூட்டமைப்பில் அதிக மாற்றமேற்படவில்லை. இவ்வமைப்பு இடைச் செருகல் அமைப்பு (interstitial structure) எனப்படுகிறது.

இடைச் செருகல் அமைப்பையுடைய உலோகச் சேர்மங்கள் உலோகக் கலவைகளின் பண்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. உலோகப் பளபளப்பு (lustre), மின் கடத்துத்திறன் முதலிய பண்புகளில் உலோகக் கலவைகளை ஒத்திருக்கின்றன. ஆனால், சாதாரண உலோகத்தைவிடக் கடினமாகவும், அதிகஉருகுநிலை யுடையனவாக வுமுள்ளன. MX-மாதிரிச் சேர்மங்கள் நெருக்கி அமைக்கப்பட்ட



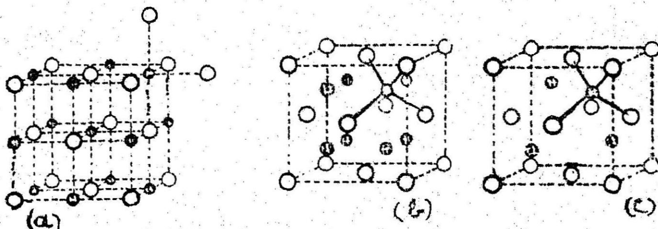
படம் 4.13
நெருக்கி வைக்கப்பட்ட அணுக்கள்
வெள்ளை வட்டங்கள் — டெட்ரஹீட்ரல் பொந்துகள்
கருப்பு வட்டங்கள் — எண்முக பொந்துகள்

கனசதுர படிக அமைப்பைச் சேர்ந்தவை. M-என்பது உலோக அணுவைக் குறிக்கும். X-என்பது இலேசான தனிமத்தின் அணுவைக் குறிக்கும். M_2X-மாதிரிச் சேர்மங்கள் நெருக்கி அமைக் கப்பட்ட அறுகோண வடிவமைப்பைச் சேர்ந்தவை. இடைச் செருகல் சேர்மங்கள் சிலவற்றின் உருகுநிலையும், கடினத்தன்மையும் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. கடினத்தன்மை மோஸ் அலகில் (Moh's scale) கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

சேர்மம்	உருகுநிலை	கடினத்தன்மை
TiC	3410°C	8–9
HfC	4160°C	
W_2C	3130	9–10
NbC	3770	
TiN	3220	8–9
ZrN	3255	8
TaN	3360	

இடைச் செருகல் அமைப்பின் வடிவியலே (geometry) நிர்ண யிக்கப் படத்தில் காட்டியுள்ள இரு அடுக்குகளை நோக்குக. இரு அடுக்குகளும் நெருக்கிவைக்கப்பட்டுள்ளன. இரு அடுக்குகளும் சந்திக்குமிடத்திலிருக்கும் துளைகள் புள்ளியால் குறிக்கப்பட்டுள்ளன. ஓர் அடுக்குக்கு மாத்திரம் உரிமையான துளைகள் வெண்மையான சிறு வட்டத்தால் காட்டப்பட்டுள்ளன. இரு அடுக்குகளுக்குப் பொது வான துளை கறுப்புச் சிறு வட்டத்தால் காட்டப்பட்டுள்ளது. கருப்புத் துளைகளைச் சுற்றி ஆறு அணுக்கள் இருப்பதால் அத்துளையை எண்முக (octahedral) தொகுதியெனக் கொள்ளலாம். வெள்ளைத் துளைகளைச்சுற்றி நான்கு அணுக்களிருப்பதால் அவைகளை டெட்ர ஹீட்ரல் தொகுதி எனக்கொள்ளலாம். ஹாக் (Hogg) என்பவர் இடைச் செருகல் படிகங்களின் அமைப்பிலிருந்து X-ன் ஆரத்திற்கும் M-ன் ஆரத்திற்குமுள்ள விகிதம் 0·59க்குமேல் இருந்தால் இடைச் செருகல் சேர்மம் ஏற்படாது என்ற விளக்கத்தைத் தந்தார். எம் மாதிரித் துளைகளில் இலேசான தனிமங்கள் இடம் பெற்றன, எத்தனை துளைகளில் தனிமங்கள் புகவில்லை என்பதைப் பொருத்து இச்சேர்மங் களைப் பலவகைகளாகப் பிரிக்கலாம்.

• நெருங்கிய கனசதுர கோள அமைப்பிலுள்ள எண்முக துளைகள் மொத்தகோள எண்ணிக்கைக்குச்சமமாகும். இத்துளைகள் யாவும் நிரப்பப்பட்டிருந்தால் NaCl - மாதிரியான படிக அமைப்பு கிடைக்கிறது. சிலதுளைகள் நிரப்பப்படாமலிருப்பின் M_2X, M_4X மாதிரிப்படிகங்கள் கிடைக்கின்றன. டெட்ரஹீட்ரல் துளைகளை



படம் 4.14
நெருங்கிய கனசதுரம்
a. சோடியம் குளோரைடு b. ஃபளுரைட் c. சின்க் பிளெண்ட்

எடுத்துக்கொண்டால் அவைகளின் மொத்த எண்ணிக்கை, கோளங் களின் எண்ணிக்கைக்கு இருமடங்குள்ளது. அவையாவும் நிரப்பப் பட்டிருந்தால் CaF_2-மாதிரி அமைப்பு கிடைக்கிறது. அத்துளைகளில் பாதிமாத்திரம் நிரப்பப்பட்டிருந்தால் சின்க் பிளெண்ட் (Zinc blende) படிக அமைப்பு கிடைக்கிறது. இதைக் கீழே கொடுத்துள்ள அட்ட வணையில் காண்க :

அலோக அணுக்கள் இருக்குமிடம்	நிரப்பப்பட்ட துளைகள்	அமைப்பு	உதாரணங்கள்
எண்முகத்துளைகள்	எல்லாம்	NaCl	TiC, TiN, HfC ZrN, UC, NbC
	½	—	W_2N, Mo_2N.
	¼	—	Mn_4N, Fe_4 N.
டெட்ரஹீட்ரல் துளைகள்	எல்லாம்	CaF_2	Ti H_2
	½	சின்க் பிளெண்ட்	ZrH, TiH
	¼	—	Pd_2H
	⅛	—	Zr_4H.

இச் சேர்மங்களின் பண்புகளில் முக்கியமானது NaCl-மாதிரி அமைப்பைப் பெறுவதாகும். உலோக அமைப்பு எவ்வாறிருப்பினும் இடைச் செருகல் சேர்ம அமைப்பு இவ்வமைப்பையே பின்பற்றுகிறது. இச்சேர்மங்கள் அதிக உருகு நிலையையும் கடினத்தன்மையையும் பெற்றவை. மின் கடத்துத்திறனும் அதிகம். இம்மாதிரிசேர்மங்கள் அட்டவணையில் இருப்பதுபோன்று MC, MN என்ற வாய்பாடை உடையவைகளாகும். மிகச்சில MO-மாதிரி ஆக்சிஜன் இடைச் செருகலையுடைய சேர்மங்களுமிருக்கின்றன.

M என்ற உலோக அணு III A, IV A, V A, VI A என்ற ஆவர்த்தன அட்டவணை தொகுதிகளைச் சேர்ந்ததாகும் (1) M என்ற உலோக அணு அதிக பிணைப்பு ஆர்பிட்டலைப் பெற்றதாகவிருக்க வேண்டும். அதிக இணைதிறன் எலெக்ட்ரான் இருக்கவேண்டு மென்பதில்லை (2) இரண்டாவது அணு மிகச் சில பிணைப்பு ஆர் பிட்டலைப் பெற்றதாகவிருக்கவேண்டும். இஃது அலோக அணுவால் தான் முடியும் (3) இடைச் செருகல் சேர்மத்திலுள்ள இரண்டு அணுக்களுக்குமிடையிலுள்ள எதிர்மின்தன்மையின் வேறுபாடு (difference in electronegativity) அதிகமாக இருத்தல் கூடாது. எதிர்மின்தன்மையின் வேறுபாடு அதிகமாகவிருப்பின் பிணைப்பு அயனித்தன்மையதாகிவிடும். ஆகையால் ஃபுளூரைடுகளும், ஆக்சைடுகளும் இடைச்செருகல் சேர்மங்கள் ஆகா, I A தொகுதி யைச் சேர்ந்த கார உலோகங்களும், II A தொகுதியைச் சேர்ந்த காரமண் உலோகங்களும் C,N,O, தனிமங்களுடன் சேர்ந்து இம் மாதிரி இடைச்செருகல் சேர்மங்களைக் கொடுக்கமுடியாது. ஏனெனில் அவ்வுலோகங்கள் அதிக நேர்மின் தன்மையை உடையவை. ஆகையால்தான் இடைச்செருகல் சேர்மங்கள் ஆவர்த்தன அட்ட

வரிசையில் III தொகுதியிலிருந்து ஆரம்பிக்கின்றன. இச்சேர் மங்கள் குறை எலெக்ட்ரான்களையுடைய சேர்மங்களாகும். இவை களிலுள்ள அலோக அணுக்கள் ஆறு எண்முக பிணைப்புகளைக் (octahedral bonds) கொடுக்கின்றன. இஃது இருவிதமாக இருக்கலாம் (a) மூன்று எலெக்ட்ரான் இரட்டைகளுக்கு மூன்று 2p ஆர்பிட்டலைப் பயன்படுத்தலாம். அப்பொழுது 2s ஆர்பிட்டலில் ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டையிருக்கும். அல்லது (b) இரண்டு இனக்கலப்பு (hybrid) 180° கோணமுள்ள Sp ஆர்பிட்டலையும், செங்குத்தான இரண்டு p ஆர்பிட்டலையும் பயன்படுத்தலாம். இதன்பிறகு உடன் இசைவினால் (resonance) ஆறு எண்முக பிணைப்புகளும் சமமாகி விடுகின்றன. பாலிங் (Pauling) விளக்கப்படி (a) யிலுள்ள பிணைப்பு $\frac{1}{2}$ பிணைப்பு (b) யிலுள்ள பிணைப்பு $\frac{2}{3}$ பிணைப்பு.

இடைச்செருகல் ஹைட்ரைடுகள் (Interstitial hydrides)

அநேக ஹைட்ரைடுகள் இடைச்செருகல் திடக்கரைசலெனக் கொள்ளப்படுகின்றன. இவைகளில் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் உலோகப் படிக அமைப்பினுள் டெட்ரஹீட்ரல் துளைகளில் இடம் பெற்றிருக்கின்றன. இதனால் கூட்டமைப்பின் பருமன் அதிக மாகிறது. சாதாரண உலோகப்படிகத்திலுள்ள அணுக்களின் இடைதூரத்தைவிட இம்மாதிரி ஹைட்ரைடுகளில் உலோக அணுக் களின் இடைதூரம் அதிகமாகவிருக்கிறது. பொருள்மையக் கன சதுர அமைப்பையுடைய குரோமியம் உலோகம், CrH என்ற ஹைட் ரைடுவை உர்ட்சைட் (wurtzite) படிக அமைப்பிலும் CrH_2 என்ற ஹைட்ரைடுவை ஃபுளுரைட் (fluorite) படிக அமைப்பிலும் தருகின்றன. CrH ஹைட்ரைடுவில் குரோமிய அணுக்கள் நெருங்கிய அறுகோண அமைப்பிலும், CrH_2 ஹைட்ரைடுவில் குரோமியம் அணுக்கள் நெருங்கிய கனசதுர அமைப்பிலும் இருக்கின்றன.

ஹைட்ரைடுகளில் பல்லாடியம்-ஹைட்ரஜன் அமைப்பு முக்கிய மானது. அதிக ஆய்வுகளுக்குட்படுத்தப்பட்ட அமைப்புகளில் ஒன்றாகும். தோராயமாக Pd_2H என்ற இயைபை (composition) யுடைய இச்சேர்மம் இரண்டு நிலைமையில் இருக்கிறது. ஒன்று சிறிதளவு ஹைட்ரஜனையுடைய α-நிலைமை (α-phase), மற்றொன்று அதிக அளவு ஹைட்ரஜனையுடைய β-நிலைமை (β-phase). இவ் விரண்டு நிலைமைகளிலும் பல்லாடியம் அணுக்கள் ஒரே மாதிரியான முகப்புமையக் கனசதுர அமைப்பில் வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இந்த அமைப்பே தனித்த பல்லாடியம் உலோகப் படிகங்களிலுள்ள பல்லாடியம் (Palladium) அணுக்களிடையே காணப்படுகிறது. Pd_2H என்ற ஹைட்ரைடுவில் 120°Kக்குக்கீழ் எட்டு பல்லாடியம் அணுக்களுள் ஒரு பல்லாடியம் அணுவைச்சுற்றி நான்கு ஹைட்

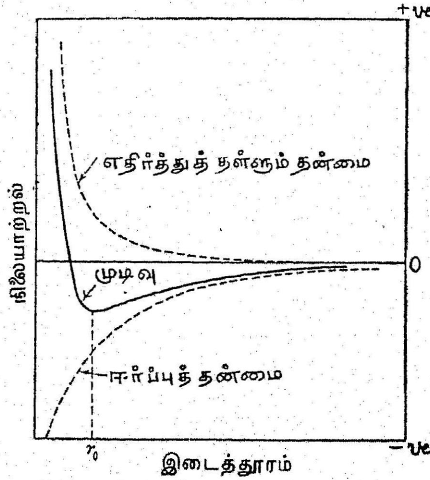
ரஜன் அணுக்களிருப்பதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. இந்த ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் யாவும் டெட்ரஹீட்ரல் துளைகளில் காணப்படுகின்றன. ஆகையால் இதை (PdH_4, 7 Pd) என எழுதலாம். வெப்பநிலை அதிகரித்தால் விரவுதல் (diffusion) ஏற்பட்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் ஒரு பல்லாடியம் அணுவை விட்டுச்சுழன்றுபோய் அருகிலுள்ள மற்றொரு பல்லாடியம் அணுவை அடைவதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. இவ்வாராய்ச்சிக்கு நியூட்ரான் விளிம்பு விளைவு (neutron diffraction) சோதனைகள் பெரிதும் பயன்படுகின்றன.

5. கனிம சேர்மங்கள்

(Inorganic compounds)

அயனிப்படிக கூட்டமைப்பின் ஆற்றல் (Energy of ionic crystal lattice)

அயனிப்படிகங்களில் மூன்றுவிதவிசைகள் உள (1) அயனிகளுக் கிடையேயுள்ள நிலைமின் (electrostatic) விசை. இதைக் கூலாம் (coulomb) விசையென்றும் கூறுவது வழக்கம். இவ்விசையால் ஏற்படும் ஈர்ப்புத்தன்மை, இடைதூரத்தின் வர்க்கம் (square) அதிக



படம் 5.1

மானால் குறையும், (2) வாண்டர்வால் ஈர்ப்பு விசை. இது இடை தூரத்தின் ஏழு அடுக்குக்குத் (Seventh power) தகுந்தவாறு குறையும் (3) அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள எதிர்த்துத்தள்ளு (repulsive)

விசை. இஃது இடைதூரம் அதிகமானால் குறையும். கூறப்பட்ட விசைகளைத் தவிர எல்லா வெப்பநிலைகளிலும், வெப்பத்தினாலேற்பட்ட அலைவும் (oscillation), சுழற்சி (rotation) யும் அயனிகளிடையே இருக்கும்.

படத்தில் காட்டியபடி r_0 என்பது அயனிப்படிகத்தில் அயனிகள் சமநிலை (equilibrium) யில் நிலையாகவிருக்கும் பொழுது அயனிகளின் இடைதூரமாகும். இவ்விடத்தில் நிலையாற்றல் (potential energy) கீழ்மட்டத்தில் (minimum) இருக்கிறது. முடிவிலா (infinite) தூரத்தில் நிலையாற்றல் பூஜ்ய மென்பதைப் படத்தில் காணலாம். அயனிகளை முடிவிலா தூரத்திலிருந்து, படிகக் கூட்டமைப்பிலுள்ள நிலையான இடைதூரத்திற்குக் கொண்டுவரும்பொழுது ஏற்படும் ஆற்றல் குறைவுக்கு, படிகத்தின் கூட்டமைப்பு ஆற்றல் (lattice energy) எனப்பெயர். கூட்டமைப்பு ஆற்றலின் மற்றொரு வரை விலக்கணம் (definition) :—

கரைப்பான் யாதுமில்லாத தனி அயனிகளான வாயுநிலை அயனி (gaseous ions) களிலிருந்து ஒருமோல் படிகத்தை உருவாக்கத் தேவையான ஆற்றலுக்குக் கூட்டமைப்பு ஆற்றலெனப் பெயர்.

கூட்டமைப்பு ஆற்றலும், படிகத்தின் பிரிகை ஆற்றலு (crystal) (dissociation energy)ம் அளவில் ஒன்றேயாகும், ஆனால்குறி (sign) களில் வேறானது. கூட்டமைப்பு ஆற்றலின் மதிப்பு அதிகமாக விருந்தால் படிகத்தை அயனியாகப் பிரிப்பது கடினம். படிகப்பிரிகை ஆற்றல் அதிகமாகும்.

கூலாம் ஆற்றலையும், எதிர்த்துத்தள்ளும் ஆற்றலையும், எடுத்துக் கொண்டு, வாண்டர்வால் விசையை விட்டு விட்டு, எம். பார்ன் (M. Born), எ. லாண்டே (A. Lande) என்ற இரு விஞ்ஞானிகளும் 1918 ஆம் ஆண்டில் கூட்டமைப்பு ஆற்றலை வருவினர். இதன்படி அலகுக்கூட்டின் (unitcell) நிலைஆற்றல்

$$\phi = \frac{-\alpha^2 e^2 nA}{r} + \frac{B}{r^x}$$

கூலாம் ஆற்றல் எதிர்த்துத் தள்ளும் ஆற்றல்

α — அயனியின் இணைதிறனைச்சார்ந்த குணகம்
e — எலெக்ட்ரானின் மின்சுமை
n — அலகுக்கூட்டிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை
A — மாடுலங் மாறிலி (Madelung's constant)
r — அயனிகளின் இடைதூரம்

B — எதிர்த்துத் தள்ளும் ஆற்றல் குணகம்—மாறிலி
x — கார உலோகத்தின் ஹாலைடுகளுக்கு இதன் மதிப்பு 6 லிருந்து 10 வரை இருக்கும். இது படிக இறுக்குத்தன்மை (compressibility) யிலிருந்து கணக்கிடப்படுகிறது.

மாடுலங் மாறிலி (A)

மாடுலங் மாறிலி கூட்டமைப்பில் எவ்வாறு நேர்மின் அயனிகளும் எதிர்மின் அயனிகளும் வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன வென்பதைப் பொருத்ததாகும். வெவ்வேறு மாதிரியான படிக அமைப்புகளுக்கு (A) கணக்கிடப்பட்டு அட்டவணைபடுத்தப்பட்டுள்ளது :

படிக அமைப்பு	மாடுலங் மாறிலி
NaCl	1·7476
CsCl	1·7627
ZnS	6·5222
CaF_2	5·0388
Cu_2O	4·4322

B–மாறிலியைப் பெற

r_0 என்ற சமநிலை தூரத்தில் நிலையாற்றலானது கீழ் மட்டத்திலிருக்கிறது. கணிதமுறைப்படி இவ்விடத்தில் $\frac{d\phi}{dr} = O$.

$$\frac{d\,\phi}{dr} = \frac{\alpha^2 e^2 nA}{r^2} - \frac{Bx}{r_0{}^{x+1}}$$

$$\therefore\ B = \frac{\alpha^2 e^2 nA\, r_0{}^{x-1}}{x}$$

மோலார் நிலையாற்றல்

ϕ யை அவோகேட்ரோஎண் (N) ஆல் பெருக்கி n ஆல் வகுத்துப் பெறுவது மோலார் நிலையாற்றலாகும். நிலையாற்றலின் எதிர்மறை (opposite sign) கூட்டமைப்பு ஆற்றல் ஆகும்.

$$\text{மோலார் நிலை ஆற்றல்} = \frac{N\phi}{n}$$

கூட்டமைப்பு ஆற்றல்

சமநிலையில் கூட்டமைப்பு ஆற்றல் $= U_O$

$$U_O = -\frac{N\phi}{n} = \frac{\alpha^2 e^2 NA}{r_0} - \frac{BN}{n\, r_0{}^x}$$

Bன் மதிப்பைப் பதிலீடு செய்தால்

$$U_O = \frac{\alpha^2 e^2 NA}{r_o} - \frac{\alpha^2 e^2 NA \, r_o^{x-1}}{x \, r_o^x}$$

$$= \frac{\alpha^2 e^2 NA}{r_o} - \frac{\alpha^2 e^2 NA}{x \, r_o}$$

$$= \frac{\alpha^2 e^2 NA}{r_o}\left(1 - \frac{1}{x}\right) \quad — \quad (1)$$

r_o ன் மதிப்பை, X-கதிர் சோதனைகளிலிருந்தாவது, படிக அடர்த்தியிலிருந்தாவது பெற்று, படிக அமைப்பின் மாதிரிக்குத் தக்கவாறு கூட்டமைப்பு ஆற்றல் கணக்கிடப்படுகிறது.

கூட்டமைப்பு ஆற்றலைத் துல்லியமாகக் கணக்கிடல் :

முன்முறையில் விடப்பட்ட வாண்டர்வால் விசை $\left(\frac{C}{r^6}\right)$ யும் பூஜ்யப்புள்ளி (zero point) ஆற்றலு (Σ_o)ம் இம்முறையில் சேர்க்கப் பட்டுள்ளன. எதிர்த்துத்தள்ளும் ஆற்றலுக்காக முன்சமன்பாட்டில் $\frac{B}{r^x}$ சேர்க்கப்பட்டிருந்தது. இதற்குப் பதிலாக இச்சமன்பாட்டில் $be^{-\frac{r}{f}}$ என்ற பகுதி சேர்க்கப்பட்டுள்ளது. சேர்க்கப்பட்ட பிறகு முழுமையான சமன்பாடு கீழ்வருமாறு: மொத்தக் கூட்டமைப்பு ஆற்றலான

$$U = \frac{\alpha^2 e^2 NA}{r} - b\, e^{-r/f} + \frac{C}{r^6} + \epsilon_o$$

r என்பது r_o க்குச் சமமாக விருக்கும்பொழுது $\frac{dU}{dr}$ = பூஜ்யம்.

r_o என்பது முன்கூறியபடி சமநிலையில் இடைதூரம்.

வகைக்கெழு (differential) வைப் பயன்படுத்திப்பெற்ற சமநிலை கூட்டமைப்பு ஆற்றல் U_O கீழ்வருமாறு.

$$U_O = \frac{\alpha^2 e^2 NA}{r_o}\left(1 - \frac{f}{r_o}\right) + \frac{C}{r_o^6} + \epsilon_o \quad — \quad (2)$$

'f' என்பது இறுக்குத்தன்மையிலிருந்து வருவப்படுகிறது.

C என்பது ஒரு மாறிலி.

சமன்பாடு (1) ஆல் வருவப்பட்ட கூட்டமைப்பு ஆற்றல் மதிப்புக்கும், சமன்பாடு (2) ஆல் வருவப்பட்ட கூட்டமைப்பு ஆற்றல் மதிப்புக்குமுள்ள வேறுபாடு மிக மிகக்குறைவு.

படிகத்திலுள்ள அயனிகளின் இணைதிறன் அதிகமானால் கூட்டமைப்பு ஆற்றலும் அதிகமாகிறது. AX-மாதிரி உப்புப்படிகங்களுக்கு மாடுலங் மாறிலியின் மதிப்பு சுமார் இரண்டாகும். A_2X அல்லது AX_2 மாதிரி உப்புப்படிகங்களுக்கு மாடுலங்மாறிலியின் மதிப்பு சுமார் ஏழாகும். மேலும் கூட்டமைப்பு ஆற்றலில் பெரும் பகுதியான கூலாம் ஆற்றலானது அயனியின் இணைதிறன் அதிகரித்தால் அதிகரிக்கிறது. கார உலோக ஹாலைடுகளின் கூட்டமைப்பு ஆற்றல் கீழ்வருமாறு. ஆற்றல் கிலோ காலரி/மோல் என்ற அளவில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

தனிம உலோகம்	ஃபுளுரைடு	குளோரைடு	புரோமைடு	அயோடைடு
லித்தியம்	240	199	188	174
சோடியம்	216	184	176	164
பொட்டாசியம்	193	168	162	153
ருபிடியம்	183	162	156	148
சீசியம்	174	152	146	139

கூட்டமைப்பு ஆற்றலின் பயன்கள் :

(a) எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி ஆற்றல் (Electron affinity) :

கூட்டமைப்பு ஆற்றலின் பயனாக ஹாலஜன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சியைக் கண்டுபிடிக்கலாம். இதைக் கண்டு பிடிக்கப் பார்ன்-ஹாபர் சுற்று (Born-Haber cycle) பயன்படுத்தப் படுகிறது. முதலில் MX என்ற ஹாலைடுவை எடுத்துக்கொண்டு கீழ்க்கண்ட மாற்றங்களுக்கு உட்படுத்தப்படுகிறது.

(1) MX என்ற கார உலோக ஹாலைடு படிகம் முதலில் வாயு நிலையிலுள்ள M^+ அயனியாகவும் X^- என்ற ஹாலைடு அயனியாகவும் பிரிக்கப்படுவதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. பிரிக்கப் பயன்படும் ஆற்றல் பிரிகை ஆற்றல். இவ்வாற்றல் சமநிலை கூட்டமைப்பு ஆற்றலுக்குச் சமமானது, ஆனால் குறி (+, − Sign) வேறானது.

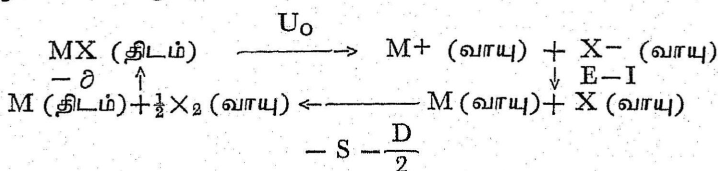
(2) இரண்டாவதாக X^- அயனியிடமிருந்து ஓர் எலெக்ட்ரான் நீக்கப்பட்டு M^+ அயனியுடன் சேர்த்தால், X அணுவாகவும் M அணுவாகவும் மாறும். இம்மாற்றத்தில் ஈடுபட்ட ஆற்றல் மாற்றம் E−I-க்குச் சமமாகும். E-என்பது X-என்ற ஹாலஜன் அணுவுடைய எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி ஆற்றலாகும். I-என்பது M-என்ற அணுவின் அயனியாக்கும் ஆற்றல் (Ionization potential) ஆகும்.

(3) மூன்றாவதாக வாயுநிலையிலுள்ள கார உலோகமான M திடநிலைக்குக் குளிரவைக்கப்படுகிறது. இதன் ஆற்றல் மாற்றம்

(−S) என்ற பதங்கமாதல் ஆற்றலாகும். இரண்டு ஹாலஜன் அணுக்கள் சேர்ந்து X_2 என்ற மூலக்கூறுவாக மாறுகிறது. மூலக்கூறு ஹாலஜனின் பிரிகை ஆற்றலை (D) என்று எடுத்துக் கொண்டால் ஓர் அணு மூலக்கூருக மாறத் தேவையான ஆற்றல் $\left(-\frac{D}{2}\right)$ ஆகும்.

(4) நான்காவதாக மேலே கூறப்பட்ட கார உலோகமும், ஹாலஜன் மூலக்கூறுவும் சாதாரண வெப்பநிலையில், நியமநிலைத் தன்மை (standard state)யில் ஒன்று சேர்ந்து MX என்ற திடநிலை யிலுள்ள கார ஹாலைடுவைக் கொடுக்கிறது. இவ்வினையில் உட்கொண்ட வெப்ப ஆற்றல் (− ∂)க்குச் சமமாகும்.

மேலே கூறப்பட்ட நான்குக் மாற்றங்களின் படிகளைக் (steps) கீழ்க்கண்டவாறு விளக்கலாம் :



ஹெஸ் விதி (Hess's law)யின்படி

$$U_O = \partial + S + \frac{D}{2} - E + I$$

மற்ற அளவைகளின் மதிப்பு தெரிந்திருந்தால் ஹாலஜனின் (E) மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இதில் முக்கியமாக மதிப்பில் சந்தேக முடையது கூட்டமைப்பு ஆற்றலான U_Oவாகும். வெவ்வேறு கார ஹாலைடுகளின் கூட்டமைப்பு ஆற்றலிலிருந்து குளோரின் அணுவின் எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி ஆற்றல் கணக்கிடப்பட்டது. இது கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

ஹாலைடுகள்	U_o	∂	S	$\frac{D}{2}$	I	குளோரினின் எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி ஆற்றல்
Si Cl	201	97	39	29	124	88 கி. கலோரிகள்
Na Cl	184	98	26	29	118	87 ,,
K Cl	168	104	20	29	100	85 ,,
Rb Cl	162	105	19	29	96	87 ,,

மற்ற ஹாலஜன்களுடைய சராசரி எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி ஆற்றல் :

F = 95 கி.கலோரிகள். Cl = 87 கி.கலோரி. Br = 82 கி.கலோரி. I = 74 கி. கலோரி.

ஹாலஜன்களின் எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சியைக் கண்டறிய நேரிடை சோதனையும் செய்யப்பட்டது. ஹாலஜன் ஆவியினுள், சூடுபடுத்திய புறப்பரப்பைப் புகுத்தி எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி ஆற்றல் நேரிடையாகக் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. இவ்வாறு அளக்கப்பட்ட ஆற்றலும், கூட்டமைப்பு ஆற்றலிலிருந்து கிடைக்கப்பெற்ற ஹாலஜனின் எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி ஆற்றலும், ஒரே மதிப்பைப் பெற்றிருப்பதால் மேலே கூறப்பட்ட முறை சரியெனத் தெரிகிறது.

கூறப்பட்ட முறைக்குத் தலைகீழாக முதலில் நேரிடை முறையால் எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி ஆற்றல், ∂, S, $\frac{D}{2}$, I முதலியவைகளின் மதிப்பைப் பெற்று பிறகு இம்மதிப்புகளிலிருந்து கூட்டமைப்பு ஆற்றலைப் பெறலாம். இவ்வாறு பெற்ற ஆற்றலை, (2)வது சமன்பாட்டின்படி பெற்ற கூட்டமைப்பு ஆற்றலுடன் ஒப்பிடலாம். அவ்வாறு ஒப்பிடும்பொழுது Ag I, $Cd\ I_2$, என்ற சேர்மங்களில் வேறுபாடு மிக அதிகமாகக் காணப்பட்டது. இதிலிருந்து இவ்விரண்டு அயோடைடுகளிலும் முனைவுகொள்ளுதல் (polarization) ஏற்பட்டிருக்க வேண்டுமென ஊகிக்கப்படுகிறது. அயனிப்பிணைப்பிலிருந்து சம வலுப்பிணைப்புக்கு மாற்றமேற்படுகிறது என்பதையும் இது காட்டுகிறது.

ஹாலைடுகள்	சோதனை முறையால் கிடைத்த மதிப்புகளைப் பதிலீடு செய்து கிடைக்கப்பெற்ற கூட்டமைப்பு ஆற்றல்.	அறிமுறையில் (2)வது சமன்பாட்டின்படி கிடைத்த கூட்டமைப்பு ஆற்றல்.	வேறுபாடு
$Mg\ F_2$	689	697	+8
$Ca\ F_2$	617	618	+1
Ag Cl	214	203	−11
Ag Br	211	197	−14
Ag I	208	190	−18
$Cd\ I_2$	563	474	−89

(2) புரோடான் கவர்ச்சி ஆற்றல் : அமோனியா, நீர் முதலிய மூலக்கூறுகள் புரோடானுடன் கவர்ச்சி பெற்றிருக்கின்றன. பார்ன்-ஹாபர் சுற்றை (Born-Haber cycle)ப் பயன்படுத்தி இவ்வாற்றலைக் கணக்கிடலாம். கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள சுற்றில் ஐந்து படிகள் இருக்கின்றன :

(i) படிக அமோனியம் ஹாலைடு NH_4X சேர்மம் வாயுநிலையிலுள்ள NH_4^+ அயனியாகவும், X^- அயனியாகவும் பிரிக்கப்படுகிறது. இப்பிரிகை ஆற்றலின் மதிப்பு அமோனியம் ஹாலைடுவின்

கூட்டமைப்பு ஆற்றலின் மதிப்புக்குச் சமமாகும். ஆனால் எதிர் குறியையுடையது. இதை U_{NH_4X} என எழுதலாம்.

(ii) NH_4^+ அயனியிடமிருந்து புரோட்டான் H^+ நீக்கப்படுகிறது. இதனால் NH_3 வாயு கிடைக்கிறது. H^+ அயனியைத் நீக்கத் தேவைப் படும் ஆற்றல் புரோட்டான் கவர்ச்சி ஆற்றலான P_{NH_3} ஆகும்.

(iii) X^- அயனியிடமிருந்து ஓர் எலெக்ட்ரானை நீக்கி அதை H^+ அயனியுடன் சேர்த்தால் X அணுவையும் H அணுவையும் பெறலாம். இம்மாற்றத்தால் ஏற்பட்ட ஆற்றல் மாற்றம் (E—I)க்குச் சமமாகும். E என்பது ஹாலஜன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி ஆற்றலாகும். I என்பது ஹைட்ரஜன் அணுவின் அயனியாக்கும் ஆற்றலாகும்.

(iv) வாயுநிலையிலுள்ள அமோனியா மூலக்கூறு நைட்ரஜன் மூலக் கூறுவாகவும், ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுவாகவும் பிரிக்கப் படுகிறது. இதற்குத் தேவையான ஆற்றல் Q_{NH_3} என்று கொள்ளப்படுகிறது. அதேசமயத்தில் (iii) வது படியில் பெறப் பட்ட ஹாலஜன் அணுவும், ஹைட்ரஜன் அணுவும் மூலக்கூறுகளாக மாறுகின்றன. இதற்குத் தேவையான ஆற்றல் முறையே $-\frac{1}{2} D_{X_2}$; $-\frac{1}{2} D_{H_2}$ ஆகும்.

(v) மேலே கூறப்பட்ட நைட்ரஜன் மூலக்கூறுவும் ஹைட்ரஜன் மூலக் கூறுவும், ஹாலஜன் மூலக்கூறுவும் நியமநிலையில் ஒன்று சேர்ந்து NH_4X என்ற அமோனியம் ஹாலைடுவாகத் திடநிலையில் கிடைக்கப்பெறுகிறது.

இந்தப் பார்பன்-ஹாபர் சுற்றைக் கீழ்க்கண்டவாறு விளக்கலாம் :-

NH_4X (திடம்) $\xrightarrow{U_{NH_4X}}$ NH_4^+(வாயு) + X^-(வாயு)

$\xrightarrow{P_{NH_3}}$ NH_3(வாயு) + H^+(வாயு) + X^-(வாயு)

$\xrightarrow{E-I}$ NH_3(வாயு) + H (வாயு) + X (வாயு)

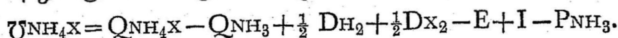
$\longrightarrow \frac{1}{2}N_2 + 2H_2 + \frac{1}{2}X_2$

$Q_{NH_3} - \frac{1}{2} D_{H_2} - \frac{1}{2} D_{X_2}$

$-Q_{NH_4X}$ (திடம் NH_4X நோக்கி)

NH_4^+ அயனியையும், X^- அயனியையும், வாயுநிலையில், NH_4X (திடம்) சேர்மத்திலிருந்து இருவழிகளைப் பயன்படுத்திப் பெறலாம். ஒன்று நேராக மேலே காட்டியுள்ளதுபோல் (⊕) பெறுவது.

இரண்டாவதாக முதலில் நைட்ரஜன், ஹைட்ரஜன், ஹாலஜன் மூலக்கூறுகளாகப் பிரித்துச் சேர்த்து NH_4^+ (வாயு) அயனியையும், X^- (வாயு) அயனியையும் எதிர்திக்கில் சென்று பெறுவது. ஹெஸ் விதியின்படி இவ்விரண்டு வழிகளிலும் கிடைக்கப்பெற்ற ஆற்றல் மதிப்பு ஒன்றுக்கொன்று சமமாகும்.



$$U_{NH_4X} = Q_{NH_4X} - Q_{NH_3} + \frac{1}{2} D_{H_2} + \frac{1}{2} D_{X_2} - E + I - P_{NH_3}.$$

இச்சமன்பாட்டில், மற்றவைகளை அறிந்து, அவைகளின் மதிப்பைப் புகுத்தி P_{NH_3} யின் மதிப்பு 207 கிலோ காலரி என வருவப்பட்டிருக்கிறது. P_{NH_3} என்ற புரோடான் கவர்ச்சி ஆற்றல் ஒருமோல் அமோனியா, ஒரு புரோடானுடன் சேரும்பொழுது வெளிவிடும் வெப்ப ஆற்றலாகும்.

$H_3O \cdot ClO_4$ $(HClO_4 \cdot H_2O)$ என்ற சேர்மத்தின் படிகக் கூட்டமைப்பு ஆற்றலிலிருந்து P_{H_2O} என்ற நீரின் புரோட்டான் கவர்ச்சி ஆற்றலை 182 கிலோ காலரியென மதிப்பிட்டிருக்கின்றனர்.

கூட்டமைப்பு ஆற்றலும் கரைசல் வெப்பமும்

MX என்ற திடநிலையிலுள்ள உலோக உப்பை அதிகளவு நீரில் கரைத்தால் வெப்ப ஆற்றலை இழுத்துக்கொள்ளுகிறது. இவ்வாற்றல் அயனிகள் நீருடன் சேர்ந்து ஹைட்ரேட் அயனி (hydrated ion) களாக மாறுவதற்குப் பயன்படும் ஆற்றலாகும். இதை 'q' என்ற எழுத்தால் குறிப்பிடலாம். இதுவே கரைசல் வெப்பமாகும்.

படிகத்தை முதலில் கூட்டமைப்பு ஆற்றல் உதவியால் வாயு அயனிகளாக மாற்றி, இவ்வயனிகளைப் பிறகு நீருடன் சேரும்படிச் செய்யலாம். இம்முறையால் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றம் $U_O - W_{M^+} - W_{X^-}$ ஆகும் U_O என்பது கூட்டமைப்பு ஆற்றல். W_{M^+} என்பது M^+ என்ற உலோக அயனி வாயுநிலையில், நீருடன் கலக்கும்பொழுது உட்கொள்ளும் ஆற்றலாகும். W_{X^-} என்பது X^- என்ற அயனி வாயுநிலையில், நீருடன் கலக்கும்பொழுது உட்கொள்ளும் ஆற்றலாகும்.

$$q_1 = U_1 - W_{M^+} - W_{X^-}$$
$$W_{M^+} + W_{X^-} = U_1 - q_1 \qquad - \quad (1)$$

MY என்ற மற்றோர் உப்பை எடுத்துக்கொண்டால். M^+ என்ற உலோக அயனி MX சேர்மத்திற்கும் MY சேர்மத்திற்கும் பொதுவானது. MY என்ற உப்பின் கரைசல் வெப்பத்தை q_2 என்றும், கூட்டமைப்பு ஆற்றலை U_2 என்றும் எடுத்துக்கொண்டால்

$$q_2 = U_2 - W_{M^+} - W_{Y^-}$$
$$W_{M^+} + W_{Y^-} = U_2 - q_2 \qquad - \quad (2)$$

சமன்பாடு (1) லிருந்து (2) ஐக் கழித்தால்

$$W_{X-} - W_{Y-} = (\mho_1 - \mho_2) - (q_1 - q_2)$$

பிணைப்பின் மாதிரியும், கூட்டமைப்பு அணைப்பு எண்ணும்

படிகங்களின் கூட்டமைப்பு அணைப்புஎண் (lattice coordination number) நான்கு அல்லது நான்குக்குக் கீழிருந்தால் அணு அதனுடைய அருகாமையிலுள்ள அணுக்களுடன் சேர சமவலுப் பிணைப்பை (covalency) பயன்படுத்துகிறது. கூட்டமைப்பு அணைப்பு எண் நான்குக்கு மேலிருந்தால் மின் வலுப்பிணைப்பு (electrovalency) படிக உறுப்புகளிடையே காணப்படுகிறது, உலோகப்பிணைப்பு காணப்படுவதில்லை. சோடியம் குளோரைடு கூட்டமைப்பை எடுத்துக்கொண்டால் ஒவ்வோர் அணுவின் அணைப்பு எண்ணும் ஆறு ஆகும். ஆகையால் சோடியம் அயனியும் குளோரின் அயனியும் மின்வலுப்பிணைப்பால்தான் பிணைக்கப்பட்டிருக்கவேண்டும். சமவலுப்பிணைப்பைச் சோடியம் குளோரைடு படிகத்தில் காண முடியாது. சின்க் பிளெண்ட்டின் (ZnS) அணைப்புஎண் நான்கு ஆகும். ஒவ்வோர் அணுவும் மற்ற நான்கு அணுக்களுடன் எலெக்ட்ரான் இரட்டைகளால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கலாம். ஆகையால் ஒரு மூலக் கூறுவை எடுத்துக்கொண்டால் அதனுள்ளே சமவலுப்பிணைப்பு உள்ளது என்பது தெளிவாகிறது. ஆனல் Zn^{++} அயனிக்கும், S^{--} அயனிக்கும் இடையே மின்வலுப்பிணைப்பு இருப்பதற்கும் காரணங்கள் உள. ஆகையால் சின்க் பிளெண்ட்டு (ZnS) போன்ற சேர்மங்களின் படிகங்களில் பிணைப்பானது சமவலுப் பிணைப்புக்கும், மின்வலுப்பிணைப்புக்கும் இடையிலுள்ள பிணைப்பாகக் காணப்படுகிறது.

அநேகமாக மின் வலுப்பிணைப்பையுடைய அயனிப்படிகங்கள் AX, AX_2, AX_3 என்ற மூன்று மாதிரிகளில் ஒன்றிணைச் சேர்ந்ததாகும். (X^-) அயனியின் கூட்டமைப்பு அணைப்பு எண் AX^- மாதிரியில் ஆறு என்றல் AX_2 மாதிரியில் அதே அயனியின் கூட்டமைப்பு எண்ணின் மதிப்பு மூன்று ஆகும். AX_3 மாதிரி சேர்மங்களில் அதே அயனியின் கூட்டமைப்பு அணைப்புஎண் இரண்டாகும்.

மாதிரி (type) சேர்மங்கள்	கூட்டமைப்பு எண் A க்கு	X க்கு	படிக அமைப்பு
AX	6	6	சோடியம் குளோரைடு
	8	8	சீசியம் குளோரைடு
AX_2	6	3	ரூடைல் (TiO_2)
	8	4	ஃபுளூரைடு (CaF_2)
AX_3	6	2	ரீனியம் ஆக்சைடு (ReO_3)

அயனிப் படிக வகைகளில் சேராத படிகங்களும் மேலே கூறப்பட்ட அணைப்பு எண்களில் ஒன்றைப் பெற்றிருக்கலாம். உதாரணமாக இடைச் செருகல் ஆக்சைடுகளில் சில சோடியம் குளோரைடு அமைப்பையொத்த அணைப்பு எண்ணைப் பெற்றிருக்கின்றன. இதனால் அவைகளை அயனிப் படிகங்களுள் சேர்க்கமுடியாது. அயனிப் படிகங்களுள்ளேயும் அணைப்பு எண்ணைச் சரிவரப் பெற்ற சேர்மங்கள் மிகச்சிலவேயாகும். எல்லா அயனிப் படிகங்களிலும் வாண்டர்வால் விசையும், சமவலுப்பிணைப்பு விசையும் சிறிதளவு உண்டு. மிக அதிக நேர்மின் தன்மையையுடைய தனிமமும், மிக அதிக எதிர்மின் தன்மையையுடைய தனிமமும் சேர்ந்து பெற்ற சேர்மங்கள் அயனிப் படிக அமைப்பின் அணைப்பு எண்ணைச் சிறிதும் பிறழாமல் தன்னிடையே கொண்டவைகளாகும். உதாரணம்: CsF, BaF_2 முதலியவை. A - தனிம அணுவுக்கும், X - தனிம அணுவுக்குமிடையேயுள்ள எதிர்மின் தன்மை (electronegativity) யின் வேறுபாடு குறைவாகவிருந்தால் மேலே கூறப்பட்ட அயனிப் படிக அமைப்புகளுக்குப் பதிலாகச் சேர்மங்களில் செதில் (அல்லது அடுக்கு) அமைப்பை (layer structure)யுடைய CdI_2, $CdCl_2$ அமைப்புகளைக் காணலாம். அணைப்பு எண்ணைப்பற்றிக் கூறும் பொழுது அயனிகளின் பருமனை நோக்குதல் வேண்டும்.

அணு, அயனி ஆரங்கள் :

அணு அல்லது அயனி நிலையான கோள உருவம் கொண்டதாகக் கருதப்படுகிறது. சேர்மத்திலுள்ள இரு அணு அல்லது அயனி மத்திகளுக்கிடையேயுள்ள தூரம் முறையே இரு அணு அல்லது அயனிகளின் ஆரக்கூட்டுத்தொகையாகும். இரு அணுக்களின் எதிர் மின் தன்மைகளில் அதிக வேறுபாடு காணப்பட்டால், பிணைப்பு தூரம் (bond distance) எதிர்பார்த்ததைவிடக் குறைந்த மதிப்புடையதாகவிருக்கும். இரு அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள எதிர் மின் தன்மைகளின் வேறுபாடு குறையக்குறைய எதிர் பார்த்த ஆரக்கூட்டு மதிப்பு இலட்சிய மதிப்பை நெருங்கும்.

(i) **சமவலுப்பிணைப்பு :** சமவலுப்பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டுள்ள அணுக்களின் ஆர மதிப்பைக் கணக்கிட படிக அமைப்பிலுள்ள கார்பனின் ஆர மதிப்பு நியம அடிப்படையாக எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. ஒரு சேர்மத்தில் ஈடுபட்டுள்ள அணுவின் ஆரமானது கூட்டமைப்பு அணைப்பு எண்ணையும், சமவலுப்பிணைப்புகளின் மொத்த எண்ணையும் சார்ந்ததாகும். கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள அணுக்களின் சமவலுப்பிணைப்பு ஆரங்கள் யாவும் கூட்டமைப்பு அணைப்பு எண் நான்காக இருக்கும்பொழுது ஒரிணைப் பிணைப்பில் (univalent bond) ஈடுபட்டுள்ள அணுவினுடையதாகும். பல்லிணைப்பிணைப்பாகும் (polyvalent bond) பொழுதும், கூட்ட

மைப்பு அணைப்பு எண் நான்கிலிருந்து குறையும்பொழுதும் அணு ஆரம் குறைகிறது.

கூட்டமைப்பு அணைப்பு எண் நான்கு
ஒரிணைபிணைப்பு அணு ஆரங்கள் ($\mathring{A} = 10^{-8}$ செ.மீ.)

கார்பன்	0·77 A	ஆக்சிஜன்	0·74 A
சிலிகன்	1·17 A	சல்ஃபர்	1·04 A
ஜெர்மேனியம்	1·22 A	செலினியம்	1·14 A
டின்	1·40 A	டெல்லூரியம்	1·32 A
நைட்ரஜன்	0·74 A	ஃபுளூரின்	0·72 A
பாஸ்பரஸ்	1·10 A	குளோரின்	0·99 A
ஆர்சனிக்	1·18 A	புரோமின்	1·14 A
ஆண்டிமோனி	1·36 A	அயோடின்	1·33 A

இம்மதிப்புக்களைப் பிணைப்பு நீளம் (bond length) எனக்கூறுவது வழக்கம். படிகத்திலுள்ள சில அணுக்கள் பக்கத்து அணுக்களுடன் பிணைப்பில் ஈடுபடாமலிருந்தால் அவைகளின் அணு மத்தியின் இடைதூரம் அதிகமாகவிருக்கும். ஆக்சிஜன் அல்லது கார்பன் அணுவாகவிருந்தால் இவ்விடைதூரம் சில படிகங்களில் சற்றேறக் குறைய 3·5A° ஆகும். இதிலிருந்து கிடைக்கப்பெற்ற அணு ஆரம் பிணைப்பிலீடுபடா ஆரம் (non-bonded radius) எனப்படுகிறது.

இரு அணுக்களைக்கொண்ட சமவலுப்பிணைப்புச் சேர்மங்களில் இரு அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் கூட்டுத்தொகை ஒரே மதிப்பைப் பெற்றிருப்பின், அதாவது இரு அணுக்களின் அணு எண் (atomic number) கூட்டுத்தொகை ஒரே மதிப்பைப் பெற்றிருந்தால், அவ்விரு அணுக்களின் ஆரக்கூட்டுத்தொகையும் ஒன்றுகவே இருக்கும். இதற்கு எடுத்துக்காட்டாகக் கீழுள்ள சேர்மங்களிலுள்ள இரு அணுக்களின் அணு எண் கூட்டுத்தொகை 100 ஆகும். ஒவ்வொன்றின் கூட்டமைப்பு அணைப்பு எண்ணும் நான்காகும்.

சேர்மங்கள்	Ag I	Cd Te	In Sb	Sn Sn
ஆரக்கூட்டுத்தொகை	2·81Å	2·80	2·79	2·79

இரு அணுக்களுக்குமிடையேயுள்ள பிணைப்பு மின் வலுப்பிணைப்பாக விருந்தால், கூட்டமைப்பு அணைப்பு எண் ஒரே மதிப்புடையதாக விருந்தாலுங்கூட, அணு ஆரங்களின் கூட்டுத்தொகை ஒரே மாதிரியாகவிருக்காது. உதாரணமாக: கீழேயுள்ள சேர்மங்களின் கூட்டமைப்பு அணைப்பு எண் ஆறு, ஒவ்வொரு சேர்மத்திலுள்ள இரு அணுக்களின் அணு எண்களின் கூட்டுத்தொகை 28; இருப்பினும் ஆரங்களின் கூட்டுத்தொகைச் சேர்மத்திற்குச் சேர்மம் மாறுவதைக் காண்க. இதிலிருந்து இச்சேர்மங்களிலுள்ள பிணைப்பு மின் வலுப்பிணைப்பாகும் எனக் காட்டப்படுகிறது.

சேர்மங்கள் :	Na Cl	Mg S	KF	Ca O
ஆரக்கூட்டுத்தொகை :	2·81Å	2·59	2·67	2·40

(ii) **அயனிப்பிணைப்பு :** இரண்டு எதிர் மின் சுமையுள்ள அயனிகளை நெருக்கிக்கொண்டு வந்தால், இடைதூரம் அதிகமாக விருக்கும்பொழுது அவைகளினிடையே முதலாவதாகக் காணப் படுவது நிலைமின் கவர்ச்சி (electrostatic attraction)யாகும். நெருங்கி வரவர ஓர் எல்லைக்குப்பிறகு அயனிகளின் வெளி எலெக்ட்ரான் கூட்டின் விளைவால், எதிர்த்துத் தள்ளும் விசை இயங்க ஆரம்பித்துவிடுகிறது. ஓர் இடத்தில் இவ்விரண்டு விசை களும் சமமாகி சமநிலைக்கு வந்துவிடுகிறது. இச்சமநிலை தூரத்திற்குப் பிறகு இரு அயனிகளும் மேலும் நெருங்க முடிவதில்லை. இச்சமநிலை இடைதூரத்தை X-கதிர் முறையால் அளந்தறியலாம். இஃது எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட நேர் மின் அயனியின் ஆரத்தையும், எதிர் மின் அயனியின் ஆரத்தையும் கூட்டிவந்த தொகையாகும். ஒவ்வோர் அயனிக்கும் ஒதுக்கப்பட்ட அயனி ஆரத்தின் மதிப்புக் 'கூட்டமைப்பு அணைப்பு எண்'ணைச் சார்ந்ததாகும். அலை இயக்க இயலின் (wave mechanics)படி, அணுவைச் சுற்றியுள்ள எலெக்ட் ரானின் அடர்த்தி குறிப்பிட்ட தூரத்தை அடைந்தவுடன் திடீரென மறைந்த பூஜ்யத்தை அடையவில்லை. அணுமத்தியிலிருந்து வெளிப் பகுதிக்குப் போகப்போக எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி மெதுவாகக் குறைந்துகொண்டே வருகிறது. ஆகையால் அணு ஆரம் அல்லது அயனி ஆரம் என்பது உண்மையான தன்மையதல்ல ; அவைகளை நேரிடையாகவும் கணக்கிட முடியாது. அணு அல்லது அயனி களினிடை தூரத்திலிருந்துதான் அயனி ஆரங்களைக் கணக்கிட முடியும்.

அயனி ஆரங்களைக் கணக்கிட சமவலுப்பிணைப்பில் நியம அடிப் படையாகக் கார்பன் அணுவை எடுத்துக்கொண்டதுபோல் இங்கு எடுத்துக்கொள்ள முடிவதில்லை. ஜெ. எ. வாசஸ்ட் ஜெர்ன (J. A. Wasastijerna) என்பவர் 1923ஆம் ஆண்டில், அயனியின் மோலார் விலக்கம் (molar refraction) அயனியின் கனஅளவுக்கு நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும், என்ற புனைவின் அடிப்படையில் O^{--} அயனியின் ஆரம் 1·32A என்றும், F^{-} அயனியின் ஆரம் 1·33A என்றும் நியம அடிப்படையாக முதலில் எடுத்துக்கொள்ளப் பட்டது. இம்மதிப்புகள் குறைவென பாலிங் (Pauling) காட்டினர். அவரது மதிப்பு O^{--} அயனியின் ஆரம் 1·40A, F^{-} அயனியின் ஆரம் 1·36A என்பதை அடிப்படை நியம அளவாகக் கொண்ட தாகும். 'கூட்டமைப்பு அணைப்பு எண்' ஆறு என்ற மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும்பொழுது அயனி ஆரங்கள் சிலவற்றின் மதிப்பு கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. இவையாவும் O^{--} அயனியின் ஆரம்

1·40A, F− அயனியின் ஆரம் 1·36A என்ற அடிப்படையில் வருவப் பட்டனவாகும். இம்மதிப்புகள் மிகத் துல்லியமானவை (accurate) அல்ல.

அணைப்பு எண் ஆறுக்கு அயனி ஆரங்கள்

Li^+	0·60A	Mg^{++}	0·65A	O^{--}	1·40A
Na^+	0·95	Ca^{++}	0·99	S^{--}	1·84
K^+	1·33	Sr^{++}	1·13	Se^{--}	1·98
Rb^+	1·48	Ba^{++}	1·35	Te^{--}	2·21
Cs^+	1·69	Si^{++++}	0·41	F^-	1·36
Ag^+	1·26	Ti^{++++}	0·68	Cl^-	1·81
NH_4^+	1·48	Zn^{++++}	0·8	Br^-	1·95
Be^{++}	0·31	Ce^{++++}	1·01	I^-	2·16

Fe^{++} 0·75A; Co^{++} 0·72A; Ni^{++} 0·70A

அயனிக் கூட்டமைப்பில் பொதுவாகப் பெருவாரியாகக் காணப்படும் அணைப்பு எண் ஆறு. ஆகையால்தான் அதை அடிப்படையாகக் கொண்டு அயனிகளின் ஆரங்கள் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. அணைப்பு எண்ணை ஆறிலிருந்து எட்டாக உயர்த்தினல் ஆரங்களின் மதிப்பு மூன்று சதவிகிதம் உயரும். அணைப்பு எண் நான்காகக் குறைந்தால் அயனி ஆரம் மூன்று சதவிகிதம் குறையும்.

தனிமம் ஒன்ருகவிருப்பினும், அணுவின் ஆரமும், அயனியின் ஆரமும், வேருகவிருக்கும் :

சமவலுப்பிணைப்பு அணுவின் ஆரம்		அயனியின் ஆரம்	
Si	1·17Å	Si^{++++}	0·41Å
Li	1·52Å	Li^+	0·60Å
Cl	0·99Å	Cl^-	1·81Å

ஒரு தனிமத்தின் நேர்மின் அயனி நடுநிலை அணு (neutral atom)வை விடச் சிறியது. ஆனல் ஒரு தனிமத்தின் எதிர்மின் அயனி நடுநிலை அணுவைவிடப் பெரியது. இதை மேலேயுள்ள எடுத்துக்காட்டுகளில் காணலாம். ஒரே எலெக்ட்ரான் அமைப்பையுடைய இரட்டைகளான, பொட்டாசியம் அயனி, குளோரின் அயனி ; ருபிடியம் அயனி, புரோமின் அயனி ; சீசியம் அயனி, அயோடின் அயனி முதலியவைகளை எடுத்துக்கொண்டால் ஒவ்வோர் இரட்டையிலும் நேர்மின் அயனி சிறியதாகவும், எதிர்மின் அயனி பெரியதாகவும் காணப்படுகின்றன. நேர்மின் அயனியில் நேர்மின் சுமையானது வெளி எலெக்ட்ரான் கூடுகளை அயனி மையத்திற்கு உள்ளிழுப் பதால் பருமன் குறைந்து ஆரமும் குறைவாகவுள்ளது. எதிர்மின்

அயனியில் வெளி எலெக்ட்ரான்களின் கூடு அயனியின் மொத்த எதிர்மின் தன்மையால் வெளியில் தள்ளப்படுகிறது. இதனுல் பருமன் அதிகமாகி ஆரமும் அதிகமாகிறது.

ஒரே எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கை (isoelectronic)யையுடைய நேர்மின் அயனிகளின் ஆரம் மின்சுமை அதிகரிக்க, அதிகரிக்கக் குறைகிறது. ஆனுல் எதிர்மின் அயனிகளை எடுத்துக்கொண்டால் அவைகளின் ஆரத்தில் மாற்றம் அதிகமில்லை.

Na^{+}	0·95Å		
Mg^{2+}	0·65Å	F^{-}	1·36Å
Al^{3+}	0·50Å	O^{2-}	1·40Å

ஆவர்த்தன அட்டவணையில் மூன்ரும் தொகுதியைச்சேர்ந்த 4f—தொடரில் மூவிணைத்திறனையுடைய அருமண் (rare earth) அயனிகளிடையே Ce^{3+}லிருந்து Lu^{3+} வரை அணு எண் அதிகரிக்க அதிகரிக்க ஆரத்தின் மதிப்பு சீராகக் குறைவதைக் காணலாம். அயனிகளிடையே மாத்திரமல்லாது நடுநிலை அணுக்களிடையேயும் Ce-லிருந்து Lu-வரை ஆரத்தின் மதிப்பு குறைகிறது. லான் தனத்தை (Lanthanam) பின் தொடர்ந்த சில தனிம இரட்டைகள் (உதாரணங்கள் : Zr தனிமமும், Hf தனிமமும், Nb தனிமமும் Ta தனிமமும்) ஒரே அயனி அல்லது அணு ஆரத்தைப் பெற்றிருக் கின்றன. இவ்விரட்டைகளின் வேதிப் பண்புகளும் ஒரே மாதிரி யானவை. இதற்குக் காரணம் 'லான்த்தனைடு சுருக்கம்' (Lanthanide contraction) என்பர். இம்மாதிரியான விளைவை 5f-தொடரிலுள்ள அயனிகளிடையேயும் கீழ்க்கண்டவாறு காணலாம் :

அயனியின் இணைதிறன்	அயனிகளின் ஆரம்						
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am
+3	1·11A	1·08	1·05	1·03	1·01	1·00	0·99Å
+4	—	0·99	0·96	0·93	0·92	0·90	0·89

இதுவரையில் கூட்டமைப்பின் அணைப்பு எண்ணை எடுத்துக் கொள்ளும்பொழுது அதிக சீர்மையுள்ள அணைப்புத்தொகுதிகளையே எடுத்துக்கொண்டு விளக்கப்பட்டது. குறை சீர்மையுள்ள (less symmetrical) அணைப்புத் தொகுதிகளையுடைய பல்முகப்பு படிகங் களில் (polyhedric crystals) ஆர விகிதத்தைக்கொண்டு படிக அமைப்பைச் சரிவர உணர்த்தமுடியாது. சில படிகங்களில் ஓர் அயனியைச்சுற்றி ஐந்து உறுப்புகள் சூழ்ந்திருக்கும். இது பொதுவாகக் காணப்படும் அணைப்பு எண் (coordination number) நான்குக்கும் ஆறுக்கும் இடையிலுள்ளது. இதை அலுமினியம் ஆக்சைடுவிலுள்ள Al^{3+} அயனியிடமும், O^{2-} அயனியிடமும்

காணலாம். அணைப்புஎண் 7, 8, 9 முதலிய மதிப்புகளையுடைய சேர்மங்களும் உள. எவ்வாறிருப்பினும் அயனிப் படிகங்களில் காணப்படும் அயனிகளின் சமநிலை இடைதூரம் நேர்மின் அயனிக்கும் எதிர்மின் அயனிக்குமிடையே ஏற்படும் இயக்கத்தின் விளைவாகும். ஓர் அயனியின் பரிமாணம் நிலையானதல்ல. ஆகையால் அயனியின் ஆரம் அயனியின் அணைப்பு எண்ணுக்குத் தகுந்தவாறு மாறும். அணைப்பு எண்ணனது நடு அயனியின் ஆரத்திற்கும் அதைச் சுற்றியிருக்கும் அயனிகளின் ஆரத்திற்குமுள்ள விகிதத்தைப் பொருத்தது. சில படிகங்களில் அயனிகளின் இடைதூரம் எவ்விதக் கணக்கையும் ஓட்டியில்லாது தனிமாதிரியாகக் காணப்படுகிறது. இது ஒரே குறியுள்ள மின் அயனிகளுக்கிடையே ஏற்படும் எதிர்த்துத் தள்ளுமாற்றலால் உண்டாகலாம். சோடியம் குளோரைடு படிகத்தை எடுத்துக்கொண்டால் ஒரு சோடியம் அயனியைச் சுற்றி எண்முகப்பு உருவில் ஆறு குளோரின் அயனிகள் உண்டு. அதே மாதிரி ஒரு குளோரின் அயனியைச்சுற்றி எண்முகப்பு (octahedral) உருவில் ஆறு சோடியம் அயனிகள் உண்டு. இம்மாதிரியே சோடியம் குளோரைடு படிக முழுவதுமே எதிர்பார்க்கப்படுகிறது. ஆனால் இம்மாதிரியான சீர்மையான சோடியம் குளோரைடு படிகங்களைக் காண்பதரிது. அநேக சோடியம் குளோரைடு படிகங்களில் சீர்மையான அமைப்பு படிகம் முழுவதிலும் காணப்படாமல் சிலவிடத்தில் சீர்மையிலிருந்து சற்று விலகிக் காணப்படுகிறது. இவ்விலகல் (departure) படிகத்தில் பௌதிக பண்பைப் பெரிதும் பாதிக்கிறது.

AX–மாதிரி சேர்மங்கள் :

படிக அமைப்பானது அணு எடை எண்ணைச் சார்ந்ததல்ல. படிக அமைப்பு, அப்படிகத்திலிருக்கும் நேர்மின், எதிர்மின், உறுப்புகளின் விகிதத்தையும், அவைகளுடைய பருமனின் விகிதத்தையும், அவைகளின் முனைவு கொள்திறனையும், பொருத்ததாகும். இதையே கோல்டச்மிட்டின் (Goldschmidt) படிக வேதியியல் அடிப்படைவிதியென்பர். AX-மாதிரி சேர்மங்கள் ஆறு உருவ அமைப்புகளில் படிகமாகின்றன. ஒவ்வொரு படிக அமைப்புக்கும் அவ்வுருவத்தில் படிகமாகும் முக்கிய சேர்மத்தின் பெயரே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. அவைகளில் நான்கு வித கூட்டமைப்பு அணைப்பு எண்கள் உள. அவையாவன 8,6,4,3.

படிக வகைகள் :	CsCl	NaCl	FeS (NiAS)	ZnO	ZnS	BN
கூட்டமைப்பு அணைப்பு எண் :	8	6	6	4	4	3

ஒரு படிகத்தில் நடுவிலிருக்கும் அயனி சிறிய நேர்மின் அயனியாகவிருந்து அதைச்சுற்றிலும் பெரிய எதிர்மின் அயனிகளிருந்தால்

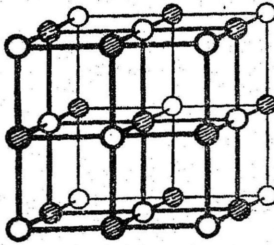
கூட்டமைப்பு அணைப்பு எண்ணின் மதிப்பு குறைவாகவேயிருக்கும். இதற்கு மாறாக நடுவிலிருக்கும் அயனி பெரிய நேர்மின் அயனியாக விருந்து அதைச் சுற்றியுள்ள அயனிகள் பெரிய எதிர்மின் அயனி களாக விருப்பின், கூட்டமைப்பு அணைப்பு எண்ணின் மதிப்பு அதிகமாகவிருக்கும். ஆகையால் கூட்டமைப்பு அணைப்புஎண் நேர்மின்—எதிர்மின் அயனிகளின் ஆர விகிதத்தைப் பெரும்பாலும் பொருத்தது என்பது வெளிப்படை. $\frac{r+}{r-}$ என்பதன் மதிப்பு அதிக மாஞல் அணைப்புஎண் எட்டாகும். $\frac{r+}{r-}$ ன் மதிப்பு குறையக்குறைய அணைப்பு எண்ணுனது 8 லிருந்து குறைந்து 6,4,3 என்ற மதிப்புகளைப் பெறுகிறது.

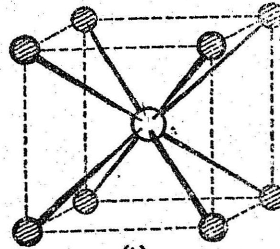
$\frac{r+}{r-}$	$>0{\cdot}78$	$0{\cdot}41-0{\cdot}73$	$0{\cdot}22-0{\cdot}41$	$0{\cdot}15-0{\cdot}22$
அணைப்பு எண்	8	6	4	3

(i) **CsCl-வகைக் கூட்டமைப்பு** இதன் அணைப்பு எண் எட்டு, சீசியம் குளோரைடு, சீசியம் புரோமைடு, சீசியம் அயோடைடு முதலியவைகளின் படிகங்கள் இவ்வகையைச் சேர்ந்தவை. ருபிடியம் குளோரைடு, ருபிடியம் புரோமைடு, ருபிடியம் அயோடைடு முதலிய சேர்மங்கள் சாதாரண அழுத்த நிலையில் NaCl-வகை படிகத்தைக் கொடுத்தாலும், அதிக அழுத்த நிலையில் CsCl-வகை படிகத்தைக் கொடுக்கின்றன. சீசியம் அயோடைடில் $\frac{r+}{r-}$ன் மதிப்பு $0{\cdot}73$ ஆக விருந்தாலும் CsCl-வகை படிகத்தையே கொடுக்கிறது. 'கூட்டமைப்பு ஆற்றல்' தரும் விளக்கத்தின்படி வாண்டர்வால்விசை அதிகமாக விருப்பின் Cscl-வகையைச் சேர்ந்த கூட்டமைப்பையே அது உதவுகிறது. எதிர்மின் அயனியின் பருமன் அதிகரித்தால் வாண்டர் வால் விசையும் அதிகரிக்கும். ஃபுளோரின் அயனியின் ஆரம் குறை மதிப்பையுடையதாக விருப்பதால் CsF சேர்மம் சோடியம் குளோ ரைடு வகை படிகத்தைக் கொடுக்கிறது, CsCl-வகை படிகத்தைக் கொடுப்பதில்லை. அமோனியம் குளோரைடு, புரோமைடு, அயோடைடு சேர்மங்களின் அயனி ஆரவிகிதம் ருபிடியம் உப்பு களைப் போன்றது. அவையாவும் CsCl-வகை படிகங்களைக் கொடுக் கின்றன. வெப்பநிலை அதிகரித்தால் அமோனியம் உப்புகள் NaCl-வகை படிகங்களைக் கொடுக்கின்றன. எதிர்மின் அயனியின் முனைவு கொள்திறம் (polarizability) அதிகரித்தால் எலெக்ட்ரான் புறவெளிக் கூடு உருக்குலைந்து CsCl-வகை படிகத்தைக் கொடுக்க ஏதுவாகு மெனக் கருதப்படுகிறது.

(ii) **NaCl-வகைக் கூட்டமைப்பு :** இதன் அணைப்புஎண் ஆறு. சாதாரண அழுத்த வெப்பநிலையில் லித்தியம் ஹாலைடுகளும், சோடியம் ஹாலைடுகளும், பொட்டாசியம் ஹாலைடுகளும், ருபிடியம் ஹாலைடுகளும், சீசியம் புளூரைடுவும் இப்படிக வகையைச்சேர்ந் தவை. லித்தியம் குளோரைடு, புரோமைடு, அயோடைடு சேர்மங் களில் அயனி ஆரவிகிதங்கள் 0·41க்குக் கீழிருந்தாலும் அவை NaCl-படிக வகையையே கொடுக்கின்றன.

லித்தியம் உப்பு	LiCl	Li Br	Li I
$\frac{r_+}{r_-}$	0·37	0·35	0·31





படம் 5.2

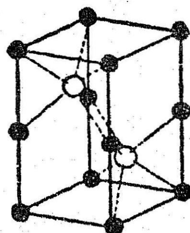
(a) சோடியம் குளோரைடின் அமைப்பு (b) சீசியம் குளோரைடின் அமைப்பு

லித்தியம் அயனி சிறியது. அதன் ஆரம் 0·60 A. ஆகையால் அதைச் சுற்றியுள்ள எதிர்மின் அயனிகள் ஒன்றுக்கொன்று தொட்டுக் கொண்டிருக்க வேண்டியதாகிறது. இதனால் எதிர்த்தள்ளும்விசை அதிகமாகித் தற்காலிகமாக லித்தியம் அயனியின் பருமன் பெரிதாகி விடுவதுபோலத் தோற்றப்பாடை அளிக்கிறது. இதுவே ஆறு அணைப்பு எண்ணையுடைய NaCl-வகை படிக அமைப்பை லித்தியம் ஹாலைடுகள் பெறுவதற்கான காரணமாகும்.

AX மாதிரி சேர்மங்களுள் ஈரிணைத்திறனைக்கொண்ட அணுக் களையுடைய சேர்மங்களான மெக்னீசியம், கால்சியம், ஸ்ட்ரான்டியம், பேரியம், ஆக்சைடுகளும், சல்ஃபைடுகளும், செலினைடுகளும் அடங்கும். இவையாவும் NaCl-வகை படிக அமைப்பையே தரு கின்றன. ஸ்ட்ரான்டியம், பேரியம் ஆக்சைடுகளைத்தவிர மற்றச் சேர்மங்களின் அயனிஆரவிகிதம் 0·4 லி லிருந்து 0·75 வரையில் உள்ளது. ஸ்ட்ரான்டியம் ஆக்சைடு, பேரியம் ஆக்சைடு முதலியவைகளின் ஆரவிகிதங்கள் முறையே 0·86 ம், 1·00ம் ஆகும். இருப்பினும் CsCl-வகை படிகத்தை அவைதரவில்லை. NaCl-வகை

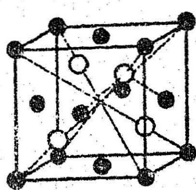
படிகத்தையே கொடுக்கின்றன. இதற்கு முக்கியகாரணம் O-- அயனியின் குறைந்த முனைவுகொள்திறமாகும்.

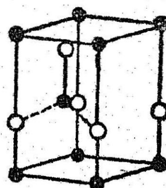
(iii) **FeS அல்லது NiS-வகைக் கூட்டமைப்பு** இதன் அணைப்பு எண்ணும் ஆறுதான். இடைநிலை தனிமங்களின் (Transition elements) சேர்மங்கள் இவ்வகைப் படிகங்களைக் கொடுக்கின்றன. முக்கியமான சேர்மங்கள், இரும்பு கோபால்ட்டு, நிக்கல், குரோமியம், மாங்கனீசு, பல்லாடியம், பிளாட்டினம் தனிமங்களின் சல்பைடுகள், செல்லீனைடுகள், டெல்லூரைடுகள் ஆகும். சில ஆண்டிமோனைடுகளும் இவ்வகையைச் சேர்ந்தவைகளே. ஆறு அணைப்பு எண்ணைக்கொண்ட நடுதனிமத்திற்குப் போதிய எலெக்ட்ரான்கள் இல்லாததால் பிணைப்பானது, உலோகப் பிணைப்பைத் தழுவியுள்ளதாகவிருக்கும்: இதற்கொப்ப இச் சேர்மங்கள் உலோகத்தைப்போல் பளபளப்பையும், மின்கடத்துத்திறனையும் கொடுக்கின்றன. சில சமயத்தில் படிகக் கூட்டினுள், சேர்மத்தின் ஒருகூறு அதிக அளவில் புகுந்துகொண்டிருப்பதைக் காணலாம். இம்மாதிரியான இடைச்செருகலை உலோக அமைப்பில்தான் காணலாம்.


FeS (NiAs Type)

படம் 5.3

(iv) **ZnO-வகைக் கூட்டமைப்பு** அயனிகளின் ஆரவிகிதம் 0·4க்குக் கீழிருக்கும் பொழுது இவ்வகைக் கூட்டமைப்புப் படிகங்கள் காணப்படுகின்றன. இதன் அணைப்பு எண் நான்காகும். உதாரணம்: அலுமினியம் நைட்ரைடு, மெக்னீசியம் டெல்லுரைடு (magnesium


Zn S· சிங்க்பிளண்ட்


Zn O

படம் 5.4

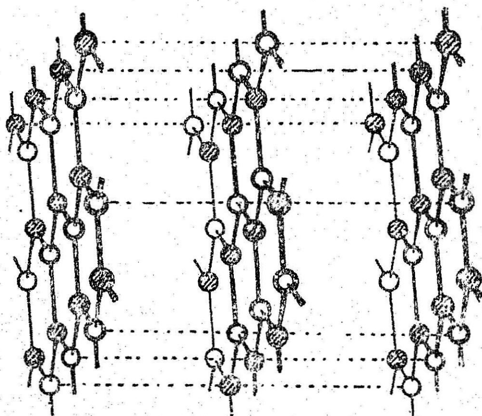
telluride), சின்க் ஆக்சைடு முதலியவைகளாகும். நேர்மின் அயனி சிறியதாகவும், மின்சுமை அதிகமாகவும் இருந்தால் முனைவுகொள் திறமும் அதிகமாகிறது. எதிர்மின் அயனி பெரியதாகவிருந்தாலும் முனைவு கொள்திறம் அதிகமாகிறது. நேர்மின் அயனியானது முனைவு கொண்ட எதிர்மின் அயனியுடன் சேர்ந்து கொடுக்கக்கூடிய சேர்மங்கள் அயனிக்கூட்டமைப்பான NaCl-வகைக் கூட்டமைப்

பிற்கும், சற்றேறக்குறைய சமவலுப்பிணைப்பு கூட்டமைப்பான ZnS-வகைக் கூட்டமைப்பிற்கும் இடைபண்பையுடைய ZnO-வகைக் கூட்டமைப்பையே நாடுகின்றன. சில்வர் அயோடைட்டு மெர்குரி அயோடைட்டு சேர்மங்கள் இக்கூட்டமைப்பைச் சேர்ந்த படிகங்களைத் தருகின்றன.

(v) **ZnS (Zinc blende)-வகைக் கூட்டமைப்பு:** இதன் அணைப்பு எண்ணும் நான்காகும். இது சமவலுப்பிணைப்பின் பண்பை அதிகமாகப் பெற்றிருக்கும் சேர்மங்கள் $\frac{r_+}{r_-}$ன் மதிப்பு 0·22 லிருந்து 0·41 வரையிலிருந்தால் இக்கூட்டமைப்பைக் கொடுக்கின்றன. SiC, Cd Te முதலியவை இவ்வகைக் கூட்டமைப்புப் படிகங்களைத் தருகின்றன. இப்படிகங்களின் பண்பு டயமண்ட்டை ஒத்திருப்பதால் அடமண்டைன்-வகை (adamantinetype)யைச் சேர்ந்த படிகங்கள் என்று இவ்வகையைக் கூறுவர்.

In Sb, Cd Te, Ag I, Ga As, Zn Se, Cu Br முதலிய சேர்மங்கள் Zn S—, Zn O— என்ற இருவகைக் கூட்டமைப்புகளிலும் படிகமாகின்றன. இவைகளையும் அடமண்டைன் - வகை என்று கூறுவதுண்டு.

(vi) **BN-வகைக் கூட்டமைப்பு:** இவ்வமைப்பின் அணைப்புஎண் மூன்றாகும். இது ஒரு மந்த சேர்மம். வேதியியல் வினையில்



படம் 5.5
போரன் நைட்ரைடு படிக அமைப்பு

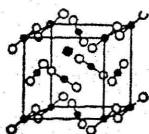
ஈடுபடாதது. ஏடு, ஏடாகவுள்ள அமைப்பையுடையது. அழுத்தத்தைப் பயன்படுத்தினால் BN சேர்மம் சுமார் 3000°Cல் உருகும்

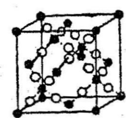
தன்மையது. BN பிணைப்பு நீளம் 1·446Å ஆகும். கிராஃபைட் டைப்போன்ற அடுக்குப் படிக அமைப்பைப் பெற்றிருந்தாலும் அதனிலும் முற்றிலும் வேறுபட்ட பண்பிணையுடையதாகவிருக்கிறது. போரான் நைட்ரைடு (BN)வே சில சமயங்களில் Zn S-வகைக் கூட்டமைப்பில் படிகமாவதுண்டு. இது முற்றிலும் சமவலுப்பிணைப் பையுடைய வகையாகும். மற்ற உதாரணம் BP என்ற சேர்ம மாகும்.

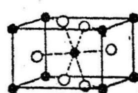
AX_2-மாதிரிச் சேர்மங்கள்

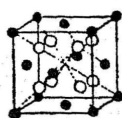
இச்சேர்மங்கள் எட்டு வகையான கூட்டமைப்புகளில் படிகமா கின்றன. A-அணுவைச் சுற்றியுள்ள X-அணுக்களின் மொத்த எண்ணிக்கை, X-யைச் சுற்றியுள்ள A-அணுக்களின் எண்ணிக்கை யைவிட இரு மடங்காகும் அயனி ஆரங்களின் விகிதமும், அணைப்பு எண்ணும், படிகமாகும் கூட்டமைப்பும் கீழே கொடுக்கப் பட்டுள்ளன :

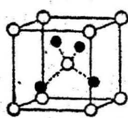
படிகக் கூட்டமைப்பின் வகை	அணைப்பு எண் A	X	ஆரங்களின் விகிதம் r+/r−
CaF_2	8	4	> 0·73
TiO_2, CdI_2, MoS_2, FeS_2	6	3	0·41லிருந்து 0·73வரை
SiO_2 Cu_2O	4	2	0·22லிருந்து 0·41வரை
CO_2	2	1	—

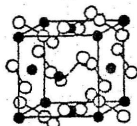


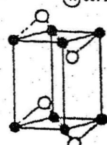


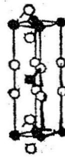












படம் 5.6

(i) **CaF_2-வகைக் கூட்டமைப்பு :** வடிவ இயலின் (Geometry) படி AX_2-வகைச் சேர்மங்களின் அணைப்பு எண் A : X = 8 : 4 என்றி

ருந்தால் ஆரவிகிதம் 0·73யைவிட அதிக மதிப்புள்ளதாகவிருக்க வேண்டும். நடைமுறையில் ஆரவிகிதம் 0·67க்கு அருகாமை யிலுள்ள AX_2 சேர்மங்களும் $Ca F_2$-வகைப் படிகங்களைக் கொடுக் கின்றன. உதாரணமாக $Zr O_2$ சேர்மத்தின் $\frac{r+}{r-}$ மதிப்பு 0·66 ஆகும். $Cd F_2$, $Hg F_2$, $Ca F_2$, $Sr F_2$, $Ba F_2$, $Ce O_2$, UO_2, $Th O_2$ முதலியவைகளின் $\frac{r+}{r-}$ விகிதம் 0·73க்குமேல் உள்ளது. இவைகள் யாவும் $Ca F_2$-படிக வகையைச் சேர்ந்த அமைப்பிலிருக்கின்றன. இவைகளின் அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள பிணைப்பு அயனிப் பிணைப்பாகும்.

$Cu_2 S$, $Cu_2 Se$ போன்ற சேர்மங்களும் AX_2 வகையைச் சேர்ந் தவைகளே. இவைகளில் X-என்பது உலோகத்தைக் குறிக்கும். இவைகளும் ஃபுளூரைட் (CaF_2) கூட்டமைப்பைச் சேர்ந்தவைகளே.

(ii) **$Ti O_2$ (ரூடைல்)-வகைக் கூட்டமைப்பு:** இதன் அணைப்பு எண் A-க்கும் X-க்கும் முறையே 6ம் 3ம் ஆகும். $Mn O_2$, $Ti O_2$, $Mo O_2$, $Pb O_2$, $Te O_2$, $Mg F_2$, $Ni F_2$, $Co F_2$, $Fe F_2$, $Mn F_2$, $Zn F_2$ முதலிய சேர்மங்கள் ரூடைல் கூட்டமைப்பைச் சேர்ந்தவை. அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள பிணைப்பு அயனிப் பிணைப்பாகும். சிறிய நேர்மின் அயனியுடன், பெரிய எதிர்மின் அயனி சேர்ந்து, சிறிது சமவலுப்பிணைப்புத் தன்மையுடைய, முனைவுகொள் திறன் கொண்ட, சேர்மங்கள் ரூடைல் கூட்டமைப்பைக் கொடுப்பதில்லை. மெக்னீசியம், சின்க், காட்மியம், இரும்பு, ஃபுளூரைடுகள் ரூடைல் வகைக் கூட்டமைப்பைக் கொண்டவைகளாகும்.

(iii) **$Cd I_2$-வகைக் கூட்டமைப்பு:** இதன் அணைப்பு எண் ரூடைல் வகை அணைப்பு எண்போலவேயாகும். முனைவுகொள் திறன்கொண்ட அயனிகளுடைய டின் (நான்கிணைதிறன்), பல்லா டியம், டைடேனியம், சிர்க்கோனியம், பிளாட்டினம் முதலிய உலோகங்களின் டைசல்ஃபைடுகளும், டைசெலினைடுகளும், டைடெல்லூரைடுகளும் $Cd I_2$-வகைப் படிகக் கூட்டமைப்பைத் தருகின்றன. கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடுவில், ஹைட்ராக்சைடு அயனி அதிக முனைவுகொள் திறன்கொண்ட தொகுதியானதால் அது $Cd I_2$-படிக வகையைச் சேர்ந்ததாகவுள்ளது. $Mg Br_2$, $Cd Br_2$, $Fe Br_2$, $Fe I_2$ முதலியவைகளும் இப்படிகக் கூட்டமைப்பைச் சேர்ந்தவையாகும். $Cd I_2$வகைக் கூட்டமைப்பிலுள்ள அணுக்களுக் கிடையேயுள்ள பிணைப்பு அயனி-சமவலு கலப்புப்பிணைப்பாகும். இந்தக் கூட்டமைப்பு அடுக்குக் (layer) கூட்டமைப்பைச் சேர்ந்த தாகும்.

(iv) MoS_2**-வகைக் கூட்டமைப்பு:** இவ்வகைக் கூட்டமைப்பிலும் ரூடைல் வகைக் கூட்டமைப்பு, CdI_2 வகைக் கூட்டமைப்பு முதலியவைகளைப்போல் AX_2வின் அணைப்பு எண் முறையே 6ம் 3ம் ஆகும். இக்கூட்டமைப்பில் அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள பிணைப்பு பெரும்பாலும் சமவலுப்பிணைப்பேயாகும். மாலுபிடீனம், டங்ஸ்டன் முதலிய உலோகங்களின் சல்ஃபைடுகள், செலினைடுகள், டெல்லூரைடுகள் முதலியவை இவ்வகையைச் சேர்ந்தவை.

(v) FeS_2**-வகைக் கூட்டமைப்பு:** இது ரூடைல் வகை, CdI_2 வகை, MoS_2-வகை முதலியவைகள்போன்று AX_2-வின் அணைப்பு எண் முறையே 6, 3 என்ற மதிப்பையுடையது. இடைநிலை தனிம உலோகங்கள் (Transition elements) மற்றத் தனிமங்களான சல்ஃபர், செலினியம், டெல்லூரியம், பாஸ்பரஸ், ஆண்டிமொனி, பிஸ்மத் முதலியவைகளுடன் சேர்ந்து உண்டாக்கும் சேர்மங்கள் இவ்வகையைச் சேர்ந்தவை. இவைகள் AX-மாதிரி சேர்மங்களான FeS (NiS) வகைச் சேர்மங்களின் பண்புகளை ஒத்திருக்கின்றன. அவைகளைப்போல் உலோகப்பிணைப்பு (metallic bond) பண்புகளைக் கொண்டவை.

MoS_2-வகைக் கூட்டமைப்பில் இரண்டு X-அணுக்களும் தனித்தனியாக நடுவிலுள்ள A-அணுவுடன் சேர்ந்திருக்கின்றன. FeS_2 வகையில் இரண்டு X-அணுக்கள் சமவலுப்பிணைப்பால் சேர்ந்து X_2 என்ற உறுப்பைத் தோற்றுவிக்கின்றன. X_2 உறுப்பு பிறகு நடுவிலுள்ள A-அணுவுடன் சேர்க்கப்பட்டுள்ளது. MoS_2 வகையில் A என்ற உலோகம் பருமனில் பெரியது. ஆகையால் இரு X-அணுக்களைத் தனித்தனியாகப் பக்கத்தில் இருத்திக்கொள்ள முடிகிறது. FeS_2 வகையில் A என்ற உலோக அணு சிறியது. ஈரிணைத்திறனுடைய X_2 தொகுதியுடன் இணைந்துள்ளது. இவ்வகையின் அணைப்பு எண்ணும் ஆறுகவிருப்பதால் A-யைச் சுற்றியுள்ள எல்லாப் பிணைப்பும் சமவலுப்பிணைப்பாகவிருக்க முடியாது. கலப்புப் பிணைப்பாகவே இருத்தல் வேண்டும்.

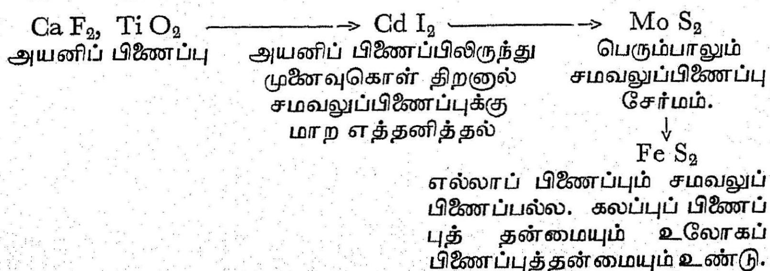
(vi) SiO_2**-வகைக் கூட்டமைப்பு:** AX_2-வின் கூட்டமைப்பு அணைப்பு எண் இவ்வகையில் நான்காகும். நடு அணு சிறியதாகவிருப்பதால் சிலிகன், ஜெர்மேனியம் சேர்மங்களில் நான்கு வேறு அணுக்களை மாத்திரமே, Si, Ge, அணுவைச் சுற்றி வைத்திருக்க முடியும். சிலிகன் டை ஆக்சைடுவும், ஜெர்மேனியம் டை ஆக்சைடுவும் இவ்வகையைச் சேர்ந்தவை. சிலிகன் டை ஆக்சைடு (சிலிகா)வானது α-குவார்ட்சு, β-குவார்ட்சு, டிரைடைமைட், கிரிஸ்டோபலைட் என்ற நான்கு உருவங்களில் படிகமாகிறது. ஒவ்வொன்றிலும் Si—O இடைதூரம் $1{\cdot}52\text{Å}$-லிருந்து $1{\cdot}60\text{Å}$-வரைதான் மாறும். சிலிகன் ஆக்சிஜன் பிணைப்பு அயனித் தன்மையாக

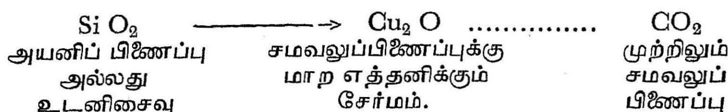
விருக்கவேண்டும் அல்லது உடன் இசைவு (resonance) கொண்டதாகவிருக்கவேண்டுமென எண்ணப்படுகிறது. மேலே கூறப்பட்ட எல்லா சிலிகா உருவங்களிலும் ஒவ்வோர் ஆக்சிஜன் அணுவையும் இரண்டு சிலிகன் அணுக்கள் பங்கிட்டுக் கொண்டிருக்கின்றன. இவ்வாருகப் படிக முழுவதும் பரவியிருப்பதால் படிகத்தை ஒரு பேரளவு மூலக்கூறு (macromolecule) எனலாம். படிக முழுவதும் சிலிகன் அணுவானது டெட்ரஹீட்ரனின் நடுவிலும், அதைச்சுற்றி டெட்ரஹீட்ரனின் நான்கு மூலைகளில் ஆக்சிஜன் அணுக்களும் இடம் பெற்றிருக்கின்றன. X-கதிர் விளிம்பு விளைவால் வலம் சுழற்றும் (dextro-rotatory) குவார்ட்சுவையும், இடம் சுழற்றும் (laevo-rotatory) குவார்ட்சுவையும் அறியலாம். இவ்விரண்டுக்குமுள்ள வேறுபாடு $Si\,O_4$ டெட்ரஹீட்ராக்களின் பிணைப்பின் வேறுபாடேயாகுமெனத் தெரிகிறது.

(vii) **$Cu_2\,O$-வகைக் கூட்டமைப்பு:** இக்கூட்டமைப்பில் AX_2 விலுள்ள A-ன் அணைப்பு எண் நான்காகும். இதை அணு அல்லது அயனியின் கனஅளவிலிருந்து விளக்க முடியாது. சமவலுப் பிணைப்பாக மாற எத்தனிப்பதே குறை அணைப்பு எண்ணுக்குக் காரணமாகும். இவ்வகையைச் சேர்ந்தது கூப்ரஸ் ஆக்சைடுவும், சில்வர் ஆக்சைடுவும் ஆகும்.

(viii) **CO_2-வகைக் கூட்டமைப்பு:** இவ்வகையின் கூட்டமைப்பு எண் இரண்டாகும். இவ்வகையில் முழுவதுமாகச் சமவலுப் பிணைப்பைக் காணலாம். கார்பன் டை ஆக்சைடு சேர்மத்தில் கார்பன் அணுவுடன் இரு ஆக்சிஜன் அணுக்கள் சமவலுப் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. பிறகு CO_2 மூலக்கூறுகள் படிகத்தில் வாண்டர்வால் விசையால் நெருக்கிவைக்கப்பட்டுள்ளன. இதை மூலக்கூறு கூட்டமைப்பு (molecular lattice) என அழைப்பர். இவ்வகையைச் சேர்ந்ததுதான் நைட்ரஸ் ஆக்சைடு (N_2O).

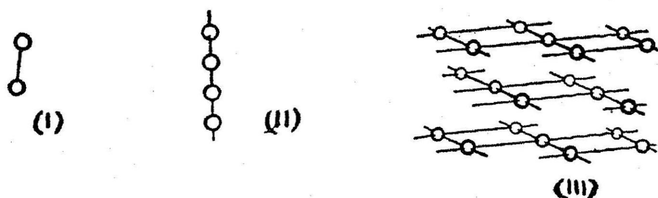
மேலே கூறப்பட்டுள்ள AX_2-மாதிரி சேர்மங்களிலுள்ள அயனிப் பிணைப்பு-சமவலுப்பிணைப்பு மாற்றத்தைக் கீழ்க்கண்டவாறு வரிசைப் படுத்தி எழுதலாம்.





படிகத்தில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு (Hydrogen bond)

F, O, N, H முதலிய தனிம அணுக்களின் சேர்க்கையால் உண்டான சேர்மங்களின் படிக அமைப்பில், ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு முக்கியமானதொரு பாகத்தைப்பெற்று விளங்குகிறது. ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்ட அணுக்கள், சேர்மங்களில், தனித்துமிருக்கலாம் அல்லது நெடுக்கை அணைவுகளா (linear complex)கவுமிருக்கலாம் அல்லது முடிவில்லா அடுக்கு (layer) அணைவுகளாகவுமிருக்கலாம். நெடுக்கை அணைவுகள் முடிவுற்றும் (finite), முடிவற்றும் இருக்கலாம். ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு பங்கு கொள்ளும் முக்கிய சேர்மங்கள், ஹைட்ரைடுகள், நார்மல் ஃபுளூரைடுகள், பைஃபுளூரைடுகள், அமில உப்புக்கள் (acid salts),



படம் 5.7

(i) முடிவுள்ள அமைப்பு (ii) முடிவற்ற ஒரு பரிமாண அமைப்பு

(iii) முடிவற்ற இரு பரிமாண அணைவுகள்

ஆக்சி அமிலங்கள், அங்கக சேர்மங்கள் முதலியவையாகும். படிகத்தில் ஹைட்ரஜன் அணுவிருக்குமிடத்தை X-கதிர் விளிம்பு விளைவால் கண்டறிய முடியாது.

(a) **ஹைட்ரைடுகள்:** பனிக்கட்டி (ice)யை X-கதிரால் ஆய்ந்ததில் ஒவ்வோர் ஆக்சிஜன் அணுவைச்சுற்றிலும் டெட்ரஹீட்ரல் முறையில் நான்கு ஆக்சிஜன் அணுக்கள் உளவென்பது தெரிய வந்தது. இரண்டு அணு மத்திகளுக்கிடையிலுள்ள தூரம் 2·76Å ஆகும். இவ்விரண்டு ஆக்சிஜன் அணுக்களுக்கும் நடுவில் ஹைட்ரஜன் அணுவிருக்கிறது. இந்த ஹைட்ரஜன் அணு தன்னுடைய பிணைப்பால் இரண்டு ஆக்சிஜனையும் இணைக்கிறது. ஹைட்ரஜன் சரியான நடு இடத்தில் இருக்கவில்லை. ஓர் ஆக்சிஜன் அணுக்கு அருகாமையிலும், மற்றோர் ஆக்சிஜன் அணுவிலிருந்து சற்று விலகியும் உள்ளது. ஓர் ஆக்சிஜன் அணுவிலிருந்து

ஹைட்ரஜன் அணுவுக்குள்ள தூரம் 1·00A, மற்ருேர் ஆக்சிஜன் அணுவிலிருந்து அதே ஹைட்ரஜன் அணுவுக்குள்ள தூரம் 1·76A ஆகும். ஆகையால் பனிக்கட்டியில் ஒவ்வோர் ஆக்சிஜன் அணுவைச்சுற்றிலும் நெருங்கி இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும், சற்று விலகி இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் இருக்கின்றன. ஓர் ஆக்சிஜன் அணுவுக்குச் சற்று விலகியிருக்கும் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள், அருகாமையிலுள்ள மற்ற ஆக்சிஜன் அணுக்களுக்குச் சற்று நெருங்கியிருக்கும்.

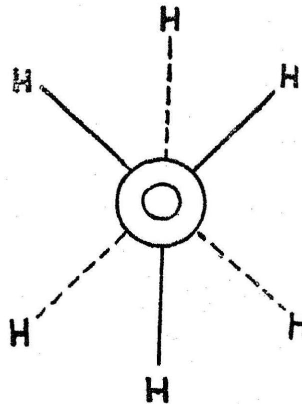
திட அமோனியாவில் நைட்ரஜனைச்சுற்றி ஆறு நைட்ரஜன் அணுக்கள் உள. இவைகள் ஒவ்வொன்றின் இடையிலும் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவிருக்கிறது. ஆகையால் ஒரு நைட்ரஜன் அணு ஆறு ஹைட்ரஜன் பிணைப்பைத் தருகிறது. NH_3 சேர்மத்தின் படிக அமைப்பு சற்று உருத்திரிந்த நெருக்கி அமைக்கப்பட்ட கனசதுர மாகும்.

ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடு சேர்மத்தில் ஹைட்ரஜனின் அணைப்பு எண் இரண்டு. ஃபுளூரின் அணுவின் அணைப்பு எண்ணும் இரண்டுதான். ஆகையால் திட ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடு சேர்மம் —125°Cல் முடிவில்லா கோணல்மாணலான (ZigZag) சங்கிலித் தொடர் அமைப்பில் உள்ளது. பலபடி (polymer)யாக $(HF)_5$ வரை இருப்பதாகத் தெரிகிறது. 60°C க்குமேல் ஒரு வாயுமண்டல அழுத் தத்தில் பலபடிதோன்றவில்லை. படிகத்தில் F—H—F இடைதூரம் 2·55Å ஆகும்: F-ல் பிணைப்புக் கோணம் $140 \pm 5°$. HCl, HBr, HI முதலிய சேர்மங்களின் படிகங்களில் ஹைட்ரஜன் அணுவின் இடம் சரிவரத்தெரியவில்லை. இவைகளின் படிக அமைப்பும் சரிவரத் தெரியவில்லை. புறச்சிவப்புநிரல் (Infra-red spectra) ஆய்விலிருந்து, குறைவெப்பநிலையில் HCl, HBr படிகங்களில் கோணல்மாணலான சங்கிலித்தொடர் அமைப்பு (HF படிகத்திலிருப்பதுபோல்) ஹைட் ரஜன் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருப்பதாகக் கூறப்படுகிறது (J. Chem. Phys. 1955, **23**, 662).

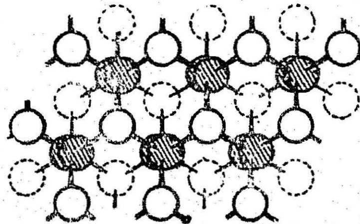
நார்மல் ஃபுளூரைடுகள் (Normal fluorides)

அமோனியம் ஃபுளூரைடு (NH_4F) வின் படிக அமைப்பு, மற்ற அமோனியம் ஹாலைடுகள், மற்ற கார ஹாலைடுகள் முதலியவைகளின் படிக அமைப்புகளிலிருந்தும் மாறுபட்டது. NH_4Fன் படிக அமைப்பு வுர்ட்சைட் (Wurtzite) படிக அமைப்பாகும். ஒவ்வொரு N-அணுவும் N—H—F பிணைப்புகளைத் தருகிறது. இப்பிணைப்பின்தூரம் 2·63Å இப்பிணைப்பின் வழியாக ஒவ்வொருநைட்ரஜனும் நான்கு அருகாமை யிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் டெட்ரஹீட்ரல் முறையில் பிணைக்கப்பட்டுள்ளது.

ஹைட்ரசீனியம் டைஃபுளூரைடு (Hydrazinium difluoride—$N_2H_6F_2$) விலும் படிகக்கூட்டமைப்பு உறுப்புக்கள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் (N—H—F) பிணைக்கப்பட்டு அடுக்குகளில் வைக்கப் பட்டுள்ளன. கூட்டமைப்பில் $N_2H_6^{++}$ அயனியும், F^- அயனி யும் உறுப்புகளாக விருக்கின்றன. $N_2H_6^{++}$ அயனியில் N—N பிணைப்பு நீளம் 1·42Å ஆகும். N—N—H பிணைப்புக் கோணம் 110°. அச்சின் வழியாகப் பார்க்கும்பொழுது $N_2H_6^{++}$ அயனியின் தோற்றம் கீழே தரப்பட்டுள்ளது.



ஒவ்வொரு ஹைட்ரசோனியம் அயனியும் ஆறு எண்முக N—H—F பிணைப்புகளைத் தருகிறது. ஒவ்வோர் ஃபுளோரின் அயனி



படம் 5.8

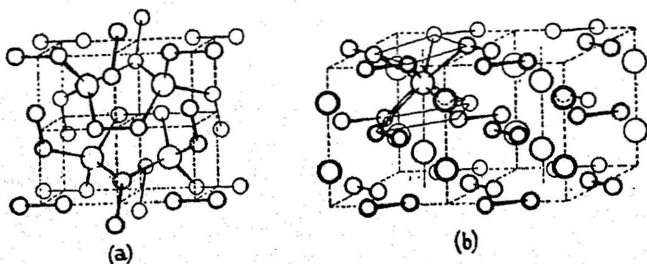
ஹைட்ரசீனியம் ஃபுளூரைடுவின் அமைப்பு
கோடுகள் N—H—F பிணைப்புகள்
கறுப்பு வட்டங்கள்—நைட்ரஜன் அணுக்கள்
வெள்ளை வட்டங்கள்—ஃபுளோரின் அயனிகள்

யும் மூன்று பிணைப்பின்வழியாக மூன்று வெவ்வேறு ஹைட்ர சோனியம் அயனியுடன் பிரமிட் உருவத்தில் பிணைக்கப்பட்டுள்ளது. இப்பிணைப்பைப் படம் (5·8)ல் காண்க. ஓர் அடுக்கிலுள்ள F-அணு

அடுத்த அடுக்கிலுள்ள மூன்று F-அணுக்களிடையே விழுகிறது. அதுபொழுது நைட்ரஜன் அணுவைத் தொடுகிறது. $N_2H_6^{++}$ அயனியிலுள்ள இரண்டு மின்சுமை (charge)களும் அதிலுள்ள எட்டு அணுக்களிடையே சமமாகப் பங்கீடு செய்யப்பட்டிருப்பதால் ஒவ்வோர் அணுவின் மின்சுமையும் $+\frac{1}{4}$ என்று எடுத்துக்கொள்ளலாம். ஆகையால் அடுக்குகளின் இடையேயுள்ள பிணைப்பு பலஹீனமான அயனிப்பிணைப்பாகும். இப்பிணைப்பு F^- அயனிக்கும் அடுத்த அடுக்கிலுள்ள நைட்ரஜன் அணுவுக்கும் இடையேயுள்ளது. பலஹீனமான பிணைப்பே படிக அடுக்குகளுக்கிடையே காணப்படும் கீரல்விடும் தன்மை (cleavage)க்குக் காரணமாகும்.

பை ஃபுளூரைடுகள் அல்லது அமில ஃபுளூரைடுகள் (Bifluorides or acid fluorides)

பைஃபுளூரைடுகளில் முக்கியமான சேர்மங்கள் பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடுவும், அமோனியம் ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடுவும் ஆகும். K^+அயனியும், NH_4^+ அயனியும், ஒரே கனஅளவுள்ளவைகளான படியால் அவைகளின் உப்புக்கள் அநேகமாக ஒத்தஅமைப்பை (isostructural)யுடையவைகளாக விருப்பதைக் காணலாம். KHF_2-வும், NH_4HF_2-வும் CsCl-வகையைச்சேர்ந்த மிகை அமைப்பில் (super structure) படிகமாகின்றன. HF_2^- அயனியை



படம் 5.9

(a) NH_4HF_2 படிக அமைப்பு (b) KHF_2 படிக அமைப்பு

சிறுவட்டங்கள் — ஃபுளோரின் அணுக்கள்

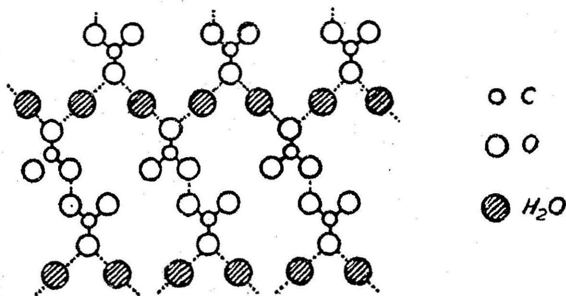
ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் காட்டப்படவில்லை

மாத்திரம் நோக்கிடில் இவ்விரண்டு சேர்மங்களிலும் வேறுபட்ட நிலைகளில் வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. KHF_2 வில் ஒவ்வொரு K^+ அயனியைச்சுற்றி எட்டு F^- அயனிகள் சமதூரத்தில் இடம் பெற்றிருக்கின்றன. ஆனால் NH_4HF_2-வில் NH_4^+ அயனியைச் சுற்றி நான்கு F^- அயனிகள் 2·80A தூரத்திலும், மற்ற நான்கு F^- அயனிகள் 3·02Å லிருந்து 3·40Å தூரத்திலும் இடம் பெற்றிருக்கின்றன. இவ்வகை அமைப்புக்குக் காரணம் N—H—F பிணைப்

பாகும். ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடுவில், நியமநிலையில், H—F இடைதூரம் 0·92 Å ஆகும். ஆனால் KHF_2 வில் F—H—F தூரம் 2·26Å ஆகும்; NH_4 HF_2 வில் F—H—F தூரம் 2·32Å ஆகும். இது ஹைட்ரஜன் பிணைப்பைக் காட்டுகிறது.

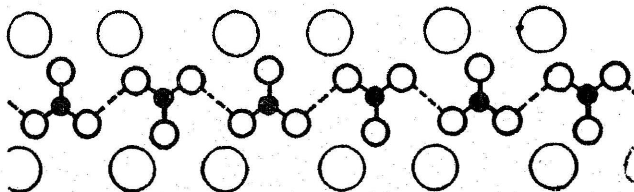
அமில உப்புக்கள் (Acid salts)

இரண்டு ஆக்சி அயனிகளுக்கு ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவீதமிருந்தால், இரு ஆக்சி அயனிகளும், ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைக்கப்படுகின்றன. இதைச் சோடியம் செஸ்குவி கார்பனேட்டில் ($Na_3\ H\ (CO_3)_2 \cdot 2H_2O$) காணலாம். இதிலுள்ள O — H — O பிணைப்பின் நீளம் 2·53Å ஆகும். இதைக் குட்டையான ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு என எடுத்துக்கொள்ளலாம். இப்பிணைப்பால் கார்பனேட்டு அயனிகள், இரட்டை இரட்டையாக முதலில் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. இந்த இரட்டைகள் பிறகு நீர் மூலக்கூறுகளுடன் O—H—O பிணைப்



படம் 5.10 (a) & (b)

$Na_3\ H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ — அடுக்கு அமைப்பு இரு CO_3^{2-} அயனிகள் — O—H—Oவின் சிறு பிணைப்பால் பிணைக்கப் பட்டிருக்கின்றன O—H—Oவின் நீள பிணைப்பால் நீர் மூலக் கூறுகளுக்குப் பிணைக்கப் பட்டிருக்கின்றன



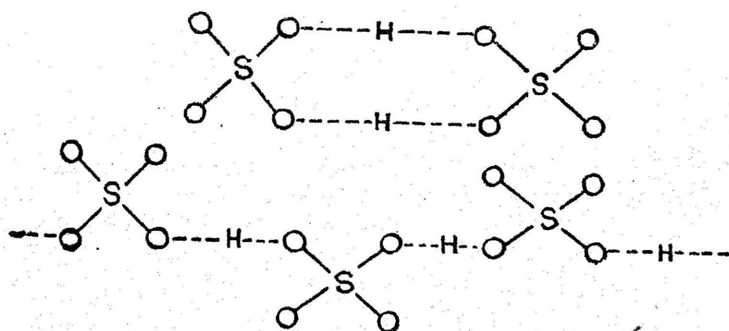
$Na\ HCO_3$—வின் அமைப்பு

பெரிய வட்டங்கள்—உலோக அணுக்கள் சிறிய வெள்ளை வட்டங்கள்—ஆக்சிஜன் அணுக்கள் சிறிய கறுப்பு வட்டங்கள்—கார்பன் அணுக்கள் உடைந்த கோடு—ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு

பால் பிணைக்கப்பட்டு அடுக்கு அமைப்பில் வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இந்த O—H—O பிணைப்பு நீள ஹைட்ரஜன் பிணைப்பாகும். இதன் இடைதூரம் 2·74Å. படம் (5·10)ல் இதைக் காண்க.

சோடியம் பை கார்பனேட்டுவில் ($Na HCO_3$), பை கார்பனேட்டு அயனிலுள்ள Co_3 தொகுதிகள் ஒரே தளத்தில் உள்ளன. இவைகள் யாவும் சங்கிலித்தொடரில், ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டு HCO_3^- அயனிகளாகக் காட்சியளிக்கின்றன. இரண்டு சங்கிலித் தொடருக்கு நடுவில் Na^+ அயனிகள் இருக்கின்றன. இஃது இவ் விரண்டு சங்கிலித்தொடரையும் சேர்த்து அயனிப்பிணைப்பால் பிடித்துக் கொண்டிருக்கிறது.

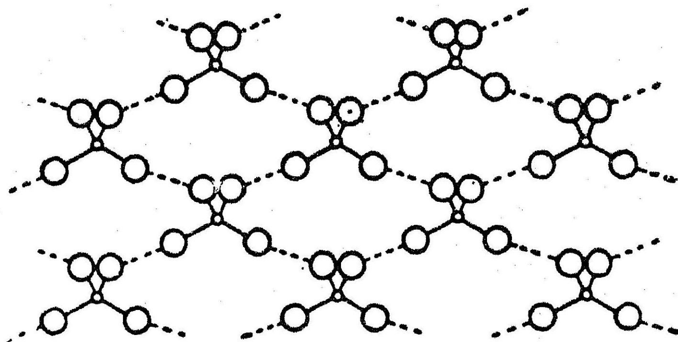
ஓர் ஆக்சி அயனிக்கு ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவீதமிருந்தால் சங்கிலித் தொடருடன், வளைய (cycle) தொடரையும் அமைப்பில் காணலாம். $KHSO_4$ல் பாதி சல்பேட் அயனிகள் (SO_4^{--}) எளிய வளையதொடரையும், மற்றபாதி சங்கிலித் தொடரையும் கொடுக்கின்றன. எல்லா O—H—O பாலத்தின் இடைதூரமும் 2·67க்குச் சமமாகும். சல்∴பேட்டு தொகுதியை மாத்திரம் எடுத்துக் கொண்டால் அதுடெட்ரஹீட்ரல் அமைப்பில் உள்ளது. O—H—O பிணைப்பைக் கீழேகாணவும்.



ஆக்சி அமிலங்கள் (Oxyacids)

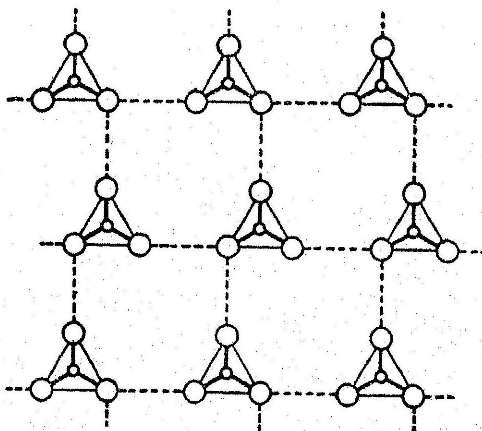
இச் சேர்மங்களிலுள்ள XO_n தொகுதிகளை, ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு இணைக்கிறது. நைட்ரிக் அமிலமானது ஆவி நிலையில் $O_2N.OH$ என்ற அமைப்புள்ள மூலக்கூறுகளை உடையது. ஆனால் படிக நிலையில் NO_3^- அயனிகளைப்பெற்று அவைகள் O—H—O பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன என்பதற்குத் தகுந்த ஆதாரங்கள் உண்டு. HNO_3 யின் அமைப்பு, முடிவற்ற ஹைட்

ரஜன் பிணைப்பையுடைய சோடியம் பைகார்பனேட்டு ($NaHCO_3$) சேர்மத்திலுள்ள HCO_3^- அயனியின் அமைப்பை, ஒத்ததாகும். சல்∴பூரிக் அமிலமும் (H_2SO_4), செலினிக் அமிலமும் (H_2SeO_4) ஒவ்வொரு ஹைட்ரஜன் அணுவுக்கும் ஒரு ஹைட்ரஜன் பிணைப்பைப் (O–H–O) பெற்றிருக்கின்றன. இவைகளின் அமைப்பு அடுக்கு



படம் 5.11
H_2SO_4—அடுக்கு அமைப்பு

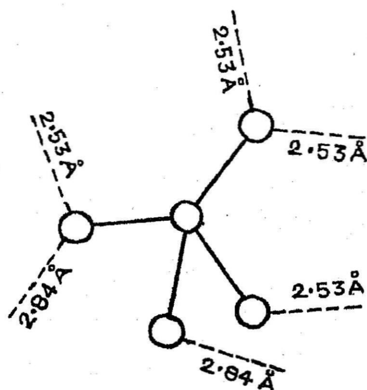
(layer) அமைப்பாகும். படிகத்திலுள்ள அடுக்குகள் யாவும் மடிப்பை (puckered) யுடைய அடுக்குகளாகும். SeO_4 அல்லது SO_4 தொகுதி மற்ற நான்கு தொகுதிகளுடன் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைக்கப் பட்டிருக்கிறது. ஹைட்ரஜன் பிணைப்பிலுள்ள இடைதூரம் 2·61Å



படம் 5.12
ஆர்த்தோராம்பிக் செலினியஸ் அமிலத்தின் அமைப்பு
உடைந்த கோடுகள் O—H—O பிணைப்புகள்

யும் 2·68Å யும் ஆகும்—இரண்டு குட்டைப் பிணைப்பு, இரண்டு நீளப்பிணைப்பு.

செலீனியஸ் அமிலத்தில் ($H_2 Se O_3$) ஒவ்வொரு SeO_3 தொகுதி யும் அருகிலுள்ள நான்கு தொகுதிகளுடன் O—H—O பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளது. இதன் வடிவம் ஆர்த்தோராம்பிக். Seo_3 தொகுதிகள் இரண்டு அடுக்குகளில் உள்ளன. படம் (5·12)ஐப் பார்க்க. பாஸ்பாரிக் அமிலமும் ($H_3 PO_4$) படிகநிலையில் அடுக்கு அமைப்பில்தானிருக்கிறது. ஓர் அடுக்கினுள்ளேயே, ஒவ்வொரு PO_4 தொகுதியும், மற்ற ஆறு தொகுதிகளுடன் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக் கிறது. இந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பில் இரு மாதிரிகள் உள்ளன. ஒவ்வொரு H_3PO_4 மூலக்கூறுவும் நான்கு ஹைட் ரஜன் பிணைப்புகளையுடையது. இதன் நீளம் 2·53Å. இப் பிணைப்பு O அணுவையும் OH தொகுதியையும் பிணைக்கிறது. மற்ற இரண்டு ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளும் மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள OH தொகுதிகளைப் பிணைக்கின்றன. இதன் நீளம் 2·84Å.

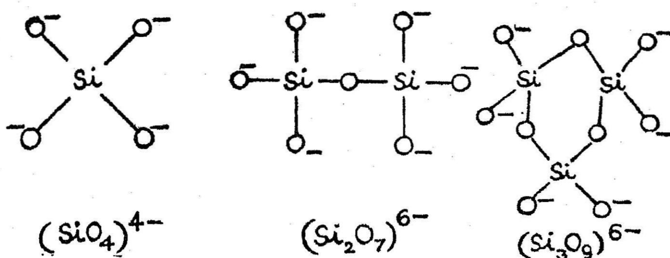


சிலிகேட்டுகள் (Silicates)

இயற்கையில் கிடைக்கும் பல சிலிகேட்டுகளின் படிக அமைப்பை டபிள்யூ. எல். பிராக் (W. L. Bragg) என்ற விஞ்ஞானி 1926 ஆம் ஆண்டிலும், அதற்குப் பிறகும், ஆய்ந்து கண்டறிந்தார். எல்லா சிலிகேட்டுகளையும் பெருவாரியாக இரு பிரிவுகளாகப் பிரிக் கலாம். ஒரு பிரிவிலுள்ள சேர்மங்களில், சிலிகனுக்கும், ஆக்சிஜ னுக்கும் உள்ளவிகிதம் 1 : 4 ஆகும். இப்பிரிவிலுள்ள சேர்மங்கள் ஆர்த்தோ சிலிகேட்டுகள் (orthosilicates) எனப் படுகின்றன. மற்றொரு பிரிவிலுள்ள சேர்மங்களில் சிலிகனுக்கும், ஆக்சிஜனுக்கு முள்ள விகிதம் 1 : 2 ஆகும். இதற்கு எடுத்துக்காட்டு சிலிகா வாகும். எல்லாச் சிலிகேட்டுகளிலும், சிலிகாவிலிருப்பதுபோல் ஒவ்வொரு சிலிகன் அணு அல்லது அயனியைச் சுற்றி டெட்ர ஹீட்ரல் முறையில் நான்கு ஆக்சிஜன் அணுக்கள் அல்லது அயனிகள் இடம் பெற்றிருக்கின்றன. சிலிகேட்டு அமைப்பில் சிக்கல்கள் ஏற்படுவதற்கான முக்கிய காரணம், ஓர் ஆக்சிஜன்

அணுவை, இரு சிலிகன் அணுக்கள் பங்கிட்டுக்கொள்ளுவதுதான் ஆகும். ஆக்சிஜனைப் பங்கிட்டுக்கொள்ளும்பொழுது இப்பங்கீடு வெவ்வேறு வழிகளில் நடைபெறுகிறது. நேர்மின் அயனியானது படிக அமைப்பு முழுவதும், சீர்மையான முறையில், பரவலாக வைக்கப்பட்டு, படிகச் சேர்மத்திற்கு நிலைத்தன்மையை உண்டாக்குகிறது.

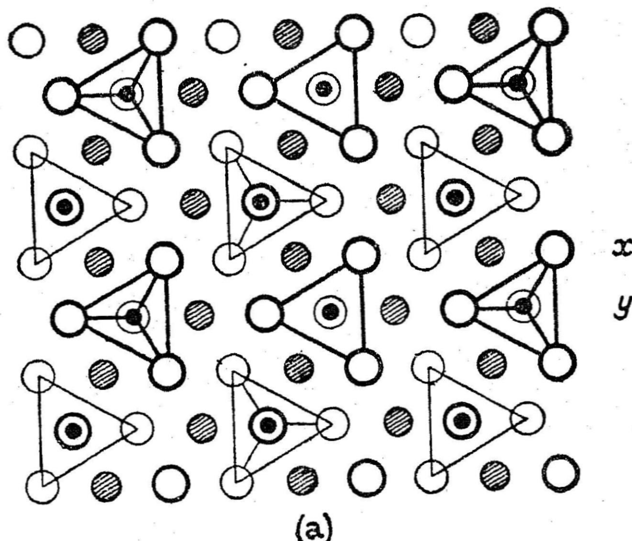
சிலிகேட்டுகளை மூன்று விதமாகப் பிரிக்கலாம்: முதலாவது எளிய $(SiO_4)^{4-}$ அயனிகளையுடைய ஆர்த்தோ சிலிகேட்டுகள். இரண்டாவது ஓர் ஆக்சிஜன் அணுவை இரு சிலிகன் அணுக்கள் பங்கிட்டுக்கொள்ளும் $(Si_2O_7)^{6-}$ அயனிகளையுடைய சிலிகேட்டுகள்; மூன்றாவது மூன்று ஆக்சிஜன் அணுக்களை இரு சிலிகன் அணுக்கள் பங்கிட்டுக்கொள்ளும் வளைய அயனியான $(Si_3O_9)^{6-}$யைப் பெற்றிருக்கும் சிலிகேட்டுகள். இவைகளைக் கீழே காண்க.



$(SiO_4)^{4-}$ அயனிகளையுடைய ஆர்த்தோ சிலிகேட்டுகள்

Mg_2SiO_4; Be_2SiO_4; $(AlF)_2SiO_4$; $(Al_2O)SiO_4$ என்ற சேர்மங்கள் இவ்வகையைச் சேர்ந்தவைகளாகும். இவை M_2SiO_4 என்ற பொது வாய்பாடையுடையது. M-என்பது ஈரிணைத் திறனையுடைய உலோகங்களாகிய Mg, Fe, Mn முதலியவைகளைக் குறிக்கும். இவ்வகையில் முக்கிய சேர்மம் ஆலிவைன் ஆகும். ஆலிவைனை (olivine) $9\,Mg_2SiO_4$, Fe_2SiO_4 என்று எழுதலாம். அதாவது Mg_2SiO_4ல் பத்து Mg^{2+} அயனியில் ஒன்று Fe^{2+} அயனியாகவிருப்பதாகக் கொள்ளலாம். ஆலிவைன் அமைப்பை இருவிதமாகக் கூறலாம். (1) $(SiO_4)^{4-}$ அயனிகளின் சேர்க்கையால், ஆறு ஆக்சிஜன் அணுக்களிடையே உண்டான பொந்துகளில் Mg^{2+} அயனிகள் இருப்பது. (2) சிலிகன் அணுவைச்சுற்றி டெட்ரஹீட்ரல் அமைப்பிலுள்ள ஆக்சிஜன் அணுக்கள் நெருக்கமாக வைக்கப்பட்டு அவைகளின் எண்முகப் பொந்துகளில் (octahedral holes) மெக்னீசியம் அல்லது ஃபெர்ரஸ் அயனிகள் இருப்பது. Mg_2SiO_4 சேர்ம அமைப்பிலும், $Mg(OH)_2$ சேர்ம அமைப்பிலும்,

ஆக்சிஜன் அணுக்கள் ஒரேமாதிரியாக வைக்கப்பட்டிருப்பதால், இரு அமைப்புகளும் ஒன்றுக்கொன்று சேர்ந்து கான்ட்ரோடைட்டு (chondrodite) வகுப்பைச் சேர்ந்த m $[Mg_2 Si O_4]$. n $[Mg (OH)_2]$ சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன. $Be_2 Si O_4$யை ஃபீனசைட் (phenacite) என்று கூறுவர். இதன் அமைப்பு $Mg_2 Si O_4$-லும் வேறுபட்டது.



படம் 5.13

$Mg_2 Si O_4$—ன் அமைப்பு

சிறிய கறுப்பு வட்டம்—சிலிகன் அணு கறுப்பு கோடுகளுள்ள வட்டம்—மெக்னீசயம் அணு வெள்ளை வட்டம்—ஆக்சிஜன் அணு

போர்ட்லண்டு சிமெண்ட் (portland cement)டிலுள்ள முக்கிய கூறு ஆர்த்தோ சிலிகேட்டாகும். இவைகளில் தலையானது கால்சியம் ஆர்த்தோ சிலிகேட் $(Ca_2 Si O_4)$டாகும். இதில் நான்கு வடிவங்கள் உள. அவையாவன : α, α^1, β, γ, முதலியவை களாகும். γ-வடிவம் மந்தமானது. நீருடன் வேதிவினை புரிவதில்லை. α, α^1-வடிவங்கள் மிகை வெப்பநிலை வடிவங்களாகும். β-வடிவமே முக்கியமானது. இது சாதாரண வெப்பநிலையில் சிற்றுறுதியானது (metastable). இதை நன்ருக அரைத்து நீருடன் கலந்தால் கன அளவு அதிகரித்து γ - வடிவத்திற்கு மாறுகிறது. அப்பொழுதே கடினமாகிவிடுகிறது. β-வடிவம் மாஞே கிளினிக் (monoclinic) அமைப்பையுடையது. போர்ட்லண்டு சிமெண்ட்டிலுள்ள மற்ற நீராற் பகுக்கப்பட்ட (hydrolysed) விளைபொருள்களின் அமைப்பு சரிவரத் தெரியவில்லை.

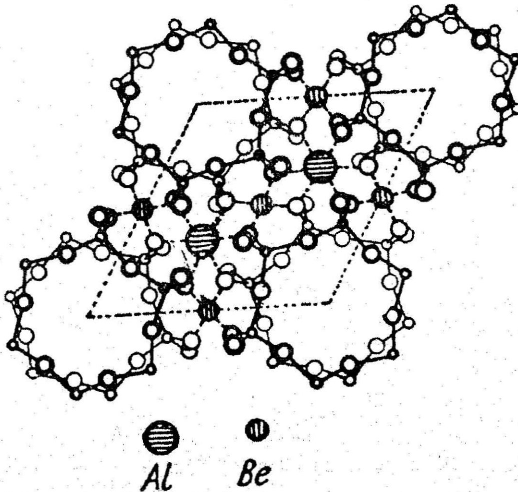
$(Si_2 O_7)^{6-}$ அயனிகளையுடைய சிலிகேட்டுகள்

இம்மாதிரி சிலிகேட்டுகள் மிக சொற்பமானவை. இவைகளில் முக்கியமானது தோர்ட்வெய்டைட் (Thortveitite) ஆகும். இதன் வாய்பாடு $Se_2 Si_2 O_7$ தோர்ட்வெய்டைட் சேர்ம படிகத்திலுள்ள $(Si_2 O_7)^{6-}$ அயனிகள், ஆக்சிஜன் அணுக்களிடையேயுள்ள, எண்முக பொந்திலிருக்கும் Se^{3+} அயனிகளால் ஒருங்கு சேர்த்து பிடிக்கப்பட்டுள்ளன.

மற்றொரு முக்கிய சேர்மம் ஹெமிமார்ஃபைட்டாகும் (hemimorphite). இதன் வாய்பாடு $Zn_4 (OH)_2 Si_2 O_7 H_2O$ ஆகும். மெதுவாக வெப்பத்தை அதிகரித்து, பிறகு காய்ச்சினால், முதலில் நீர் மூலக்கூறுகள் வெளிவருகின்றன. இதனால் படிக அமைப்பு பாதிக்கப்படவில்லை. வெப்பநிலை 500°C-க்குமேல் போகும்பொழுது படிக அமைப்பு சிதைகிறது. வாய்பாடில் காட்டியபடி, படிகத்தில், OH^- அயனி, $(Si_2 O_7)^{6-}$ அயனி, Zn^{2+} அயனி, நீர்மூலக்கூறு முதலியவைகள் உள.

வளைய $(Si_3 O_9)^{6-}$ அயனிகளையுடைய சிலிகேட்டுகள்

$(Si_3 O_9)^{6-}$ அயனியும் $(Si_6 O_{18})^{12-}$ அயனியும் சிலிகேட்டுகளில் நிலையாகவிருப்பதாகக் கருதப்படுகிறது. முதலாவது அயனி பெனிடாயிட் (benetoite) படிகத்தில் உள்ளது. அதன் வாய்பாடு $Ba Ti Si_3 O_9$. இரண்டாவது அயனி பெரில் (emerald) படிகத்திலிருக்



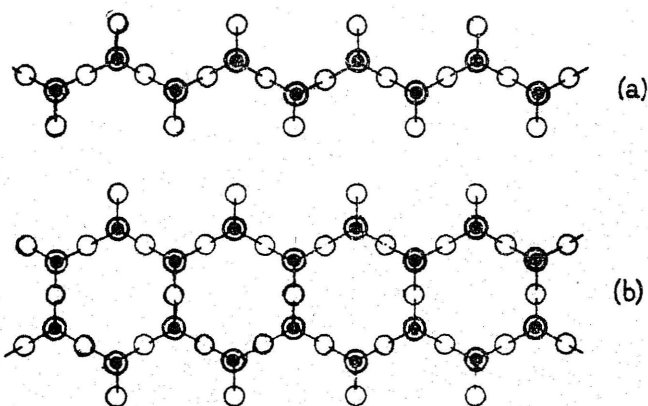
படம் 5.14
பெரிலின் அமைப்பு

கிறது. அதன் வாய்பாடு $Be_3 Al_2 Si_6 O_{18}$ ஆகும். பெனிடாயிட் படிக அமைப்பும், பெரில் படிக அமைப்பும் ஒரே மாதிரியானவை. இவைகளிலுள்ள வளைய அயனிகளின் தளங்கள் இணையாகவுள்ள (parallel) தகடு அமைப்பில் உள. இருப்பினும் படிக அமைப்பை அடுக்கு (layer) அமைப்பு என்று கூறலாகாது. உலோக அயனிகள் இத்தகடுகளிடையே வைக்கப்பட்டு வெவ்வேறு தகட்டமைப்பிலுள்ள வளைய அயனிகளைப் பிணைக்கின்றன. பெனிடாயிட்டிலுள்ள டைட்டேனியம் (Ti^{4+}) அயனியும் பேரியம் (Ba^{2+}) அயனியும் ஆறு அணைப்பு எண்களை (coordination number)யுடையவை. பெரில் கனிமத்தில் (mineral) Be^{2+} அயனிகள் டெட்ரஹீட்ரல் பொந்துகளிலும், Al^{3+} அயனிகள் எண்முக (octahedral) பொந்துகளிலும் இருக்கின்றன. பெரில் படிக அமைப்பைப் படம் (5—14)ல் காண்க.

$(Si_6 O_{18})^{12-}$ அயனிகளையுடைய மற்றப் படிக கனிமங்கள், டயோப்டேஸ் (dioptase) என்ற காப்பர் சிலிகேட்டும், டூர்மலைன் (Tourmaline) என்ற போரோ சிலிகேட்டுமாகும்.

சங்கிலித்தொடர் அயனிகளையுடைய சிலிகேட்டுகள் :

சங்கிலித்தொடர் அயனிகளையுடைய சிலிகேட்டு கனிமங்களில் முக்கியமானவை பைராக்சீனும் (pyroxene) ஆம்பிபோலும் (amphibole) ஆகும். பைராக்சீன்களில் $(Si O_3)_n$ இயைபை (composition)



படம் 5.15

(a) பைராக்சீனில் சிலிகன்—ஆக்சிஜன் சங்கிலித் தொடர்
(b) ஆம்ஃபிபோலில் சிலிகன்—ஆக்சிஜன் சங்கிலித் தொடர்

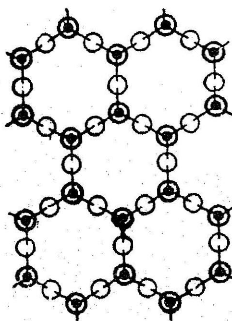
யுடைய எளிய சங்கிலித்தொடர் இருக்கிறது. ஆம்பிபோலில் $(Si_4 O_{11})_n$ இயைபையுடைய இரட்டைச் சங்கிலிகள் உள.

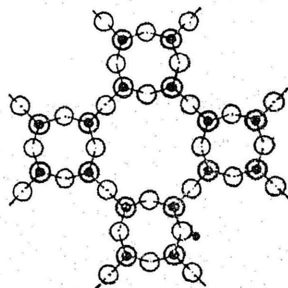
என்ஸ்டடைட் (enstatite) என்ற கனிமமும், ஸ்பாடுமீன் (spodumene) என்ற கனிமமும் பைராக்சீன் வகையைச் சேர்ந்தவை. என்ஸ்டடைட்டின் வாய்பாடு Mg Si O_3. ஸ்பாடுமீனின் வாய்பாடு Si Al $(Si\,O_3)_2$.

ஆம்ஃபிபோல் வகையைச் சேர்ந்த கனிமங்களில் முக்கியமானது டிரமோலைட் (Tremolite) ஆகும். இதன் சரியான வாய்பாடு $(OH)_2$ $Ca_2\,Mg_5\,(Si_4\,O_{11})_2$. நார்தன்மையுள்ள ஆம்ஃபிபோலுக்கே முதல் முதலாக ஆஸ்பெஸ்டாஸ் (asbestos) என்ற பெயர் வழங்கப்பட்டது. இப்பொழுது வியாபார முறையில் பயன்படும் கல்நாரில் (asbestos) 90 சதவிகிதம் கிரைசோடைல் (chrysotile) இருக்கிறது. இஃது ஓர் ஆம்ஃபிபோல் அல்ல.

அடுக்கு அமைப்பையுடைய சிலிகேட்டுகள்

சாதாரண அடுக்கு அமைப்பில் எட்டு உறுப்பு, ஆறு உறுப்பு, நான்கு உறுப்பு வளையங்கள் காணப்படுகின்றன. ஒவ்வோர் உறுப்பும் ஒரு சிலிகனை மத்தியில் கொண்ட $(Si\,O_4)$ டெட்ரஹீட்ரலாகும். ஒவ்வொரு டெட்ரஹீட்ரலும், மற்ற டெட்ரஹீட்ரல்களுடைய மூன்று மூலைகளுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. இவ்வாறு ஏற்பட்ட பிணைப்பினால் சிலிகேட்டில் இயைபு $Si_2\,O_5$ அல்லது $(Si\,Al)_2\,O_5$

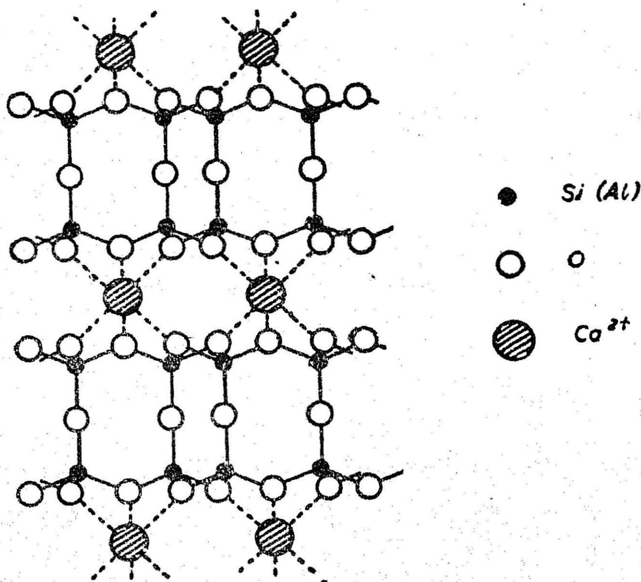

(a)


(b)

படம் 5.16
இரு வகை சிலிகன் — ஆக்சிஜன் தகட்டு அமைப்புகள்

என்றவாறிருக்கிறது. அடுக்கு அமைப்பை மூன்று விதமாகப் பிரிக்கலாம்: (1) ஒற்றை அடுக்குகள். இவ்வகைச் சேர்மங்களின் உதாரணங்கள் மிகச்சிலவேயாகும். இதில் முக்கியமானது அபோஃபைலைட் (apophyllite). இதன் வாய்பாடு KF. $Ca_4\,Si_8\,O_{20}$· 8 H_2O. இது அமைப்பில் படம் 5—16 (b) யை ஒத்தது. இவ்

வமைப்பில் தகடுகளினிடையில் நேர்மின் அயனிகள் இருக்கின்றன. (2) ஒரு தகட்டிலுள்ள எல்லா டெட்ரஹீட்ராக்களின் உச்சிகளும் ஒரு பக்கத்தை நோக்கியிருக்கின்றன. இவ்வமைப்பால் இரட்டை அடுக்கு உண்டாகிறது. இவைகளை அலுமினோ சிலிகேட்டுகளில் காணலாம். இதன் இயைபு (Si Al)O_2 வாகும். சிலிகன் அணு அலுமினியம் அணுவால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்படாமலிருந்தால் அடுக்குகள் மின் சுமையற்று இருக்கும். அலுமினியம் அணுவால் இடப்பெயர்ச்சியுற்ற இரு பரிமாணமுள்ள (dimensional) அயனிகள் நேர்மின் அயனிகளால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. Ca Al_2 Si_2 O_8



படம் 5.17
அறுகோண Ca Al_2 Si_2 O_8 வின் அமைப்பு

சேர்மத்தின் அறுகோண வடிவமும், Ba Al_2 Si_2 O_8 சேர்மத்தின் அறுகோண வடிவமும், இரட்டை அடுக்கு (double layer) அயனி களைக் கொடுக்க ஏதுவாக, படம் (5-17)ல் காட்டியபடி அறுகோண தகடுகளாக விருக்கின்றன. பேரியம் சேர்மமானது குறைவெப்ப நிலையில் ஓர் உருவத்திலும், உயர்வெப்பநிலையில் வேறு உருவத் திலும் காணப்படுகிறது. குறை வெப்பநிலையில் அடுக்குகளின் நடுவிலுள்ள பேரியம் அயனியின் அணைப்பு எண் ஆறு. உயர் வெப்பநிலையில் பேரியம் அயனியின் அணைப்பு எண் பன்னிரண்டு. (3) கலப்பு அடுக்குகளையுடைய சேர்மங்கள். ஒரு கலப்பு அடுக்கில்

(composite layers) ஒன்று அல்லது இரண்டு சிலிகன் ஆக்ஸிஜன் தகட்டுடன், ஹைட்ராக்சி தொகுதி அடுக்கும் கலந்து மெக்னீசியம் அல்லது அலுமினியம் அணுக்களின் உதவியால் இணைக்கப்பட்டிருக்கும். இந்தக் கலப்பு அடுக்குகளே படிக அமைப்பின் உறுப்புகளாகும். இவ்வடுக்குகளின் இயைபு $Mg_3 (OH)_4 Si_2 O_5$ அல்லது $Al_2 (OH)_4 Si_2 O_5$. ஆகவிருக்கலாம். அல்லது $Mg_3 (OH)_2 Si_4 O_{10}$ அல்லது $Al_2 (OH)_2 Si_4 O_{10}$ ஆகவும் இருக்கலாம். எண்முக பொந்துகளில் மெக்னீசியம் அணு இருக்கும்பொழுது மெக்னீசியம் சேர்மம் கிடைக்கிறது. அலுமினியம் அணு இருக்கும்பொழுது அலுமினியம் சேர்மம் கிடைக்கிறது.

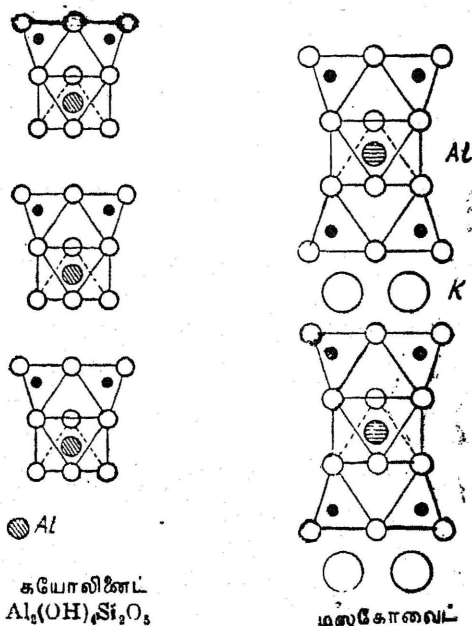
இக்கலப்பு அடுக்கு-படிக அமைப்பின் சிக்கல், சிலசமயங்களில், சிலிகன் அணு அலுமினியம் அணுவால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப் படுவதால் அதிகமாகிறது. இம்மாதிரியான இடப்பெயர்ச்சியின் பொழுது அடுக்குகள் மின்சுமை பெறுகின்றன. அடுக்குகளின் இடையில் நேர்மின்சுமை தாங்கிய உலோக அயனிகளாவது, கார மண் (alkaline earth) உலோக அயனிகளாவது இடம் பெறுகின்றன. இதற்கு உதாரணம் மைகா (mica) வாகும். சிலசமயம் அடுக்குகளின் நடுவில் நேர்மின் சுமையையுடைய $(Mg\ Al)\ (OH)_2$ தொகுதிகளையுடைய அடுக்கும் இருப்பதுண்டு. இதற்கு எடுத்துக்காட்டு குளோரைட் (chlorite) கனிமமாகும். கலப்பு அடுக்குப் படிகங்களை ஐந்துவகை முக்கிய அமைப்புகளாக மேலும் பிரிக்கலாம். அவைகளைக் கீழே காண்க.

(a) முதலாவது மாதிரி கலப்பு அடுக்குப் படிகம் :

தூய மெக்னீசியம் சேர்ந்த அடுக்கு கிரைசோடைல் (chrysotile) என்ற கனிம சேர்மத்திலிருக்கிறது. கிரைசோடைலின் உள்ளமைப்பு வாய்பாடு $(OH)_4\ Mg_3\ Si_2\ O_5$ ஆகும். இந்த இயைபையுடைய அடுக்கே படிக அமைப்பின் உறுப்பாகும். அடுக்குகள் யாவும் தட்டையாக இராமல் சிலிண்டர் வடிவக் கூட்டமைப்பாலானவை. கயோலினும் இவ்வகையைச் சேர்ந்ததுதான்.

கயோலின் கனிமங்களில் முக்கியமானவை கயோலினைட் (kaolinite), டிக்கைட் (dickite), நாக்ரைட் (Nacrite), ஹல்லோய்சைட் (holloysite), அமிசைட் (amesite) முதலியனவாகும். கயோலின் அமைப்பின் உறுப்பு $(OH)_4\ Al_2\ Si_2\ O_5$ அடுக்காகும். முதல் மூன்று கனிமங்களிலும் கயோலின் அடுக்குகள் முறையே 1, 2, 6 ஆகும். ஹல்லோய்சைட் கனிமத்தில், அடுக்குகள் ஒழுங்கற்றமுறையில் இருக்கின்றன. அமிசைட்டின் வாய்பாடு $(Mg_2\ Al)\ (Si\ Al\ O_5)\ (OH)_4$ ஆகும். சிலிகன் அணுக்களில் பாதி அலுமினியத்தால் பதிலீடு செய்யப்பட்ட அதே நேரத்தில் அலுமினியம் அணுக்களில்

பாதி (Mg_2) ஆல் பதிலீடு செய்யப்பட்டுள்ளது. அடுக்குகள் மின் சுமையற்றவை. கயோலினைட்டைப் படம் (5-18) ல் காண்க :



படம் 5.18
சிலிகேட்டு கனிமத்தில்
கயோலினைட் அடுக்கு அமைப்பு

படம் 5.19
மஸ்கோவைட்டின் அமைப்பு

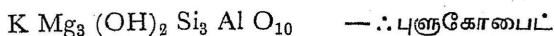
(b) இரண்டாவது மாதிரி கலப்பு அடுக்குப்படிகம் :

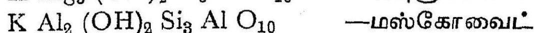
இம்மாதிரி படிகத்தைச் சேர்ந்த முக்கிய கனிமங்கள் டால்க் (Talc) கும், பைரோ∴பில்லைட் (pyrophyllite) டும் ஆகும். டால்க்கின் வாய்பாடு. $Mg_3\ (OH)_2\ Si_4\ O_{10}$. பைரோபில்லைட்டின் வாய்பாடு $Al_2\ (OH)_2\ Si_4\ O_{10}$. அடுக்குகள் இதிலும் மின்சுமையற்று இருப்பதால் அடுக்குகளிடையே கவர்ச்சியில்லை. ஆகையால் இக் கனிமங்கள் மிருதுவாகவும், எளிதில் பிரிக்கப்படக்கூடியதாகவும், மசகு (lubricant) வாகப்பயன்பட ஏதுவாகவும், இருக்கின்றன.

(c) மூன்ருவது மாதிரி கலப்பு அடுக்குப்படிகம் :

இதிலுள்ள அடுக்குகள் எதிர்மின் சுமையுள்ளதாக உள. அடுக்குகளின் இடையே நேர்மின் அயனிகள் இருக்கின்றன. டால்க்கிலுள்ள நான்கு சிலிகன் அணுக்களில் ஒன்று அலுமினி

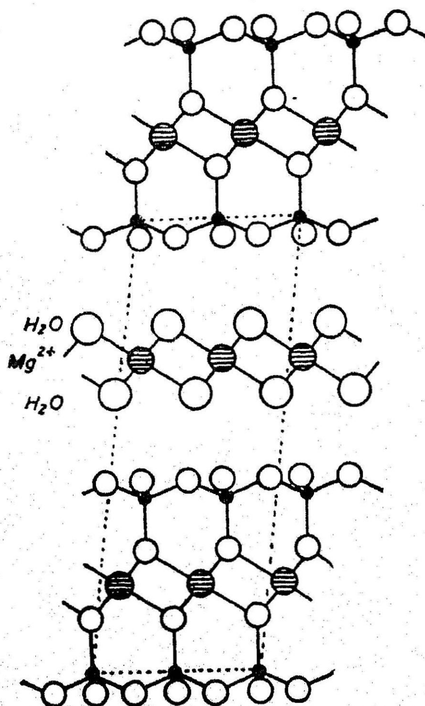
யத்தால் பதிலீடு செய்யப்பட்டால், அடுக்குகள் எதிர்மின்சுமை யுடையவைகளாகின்றன. இவைகளைப் பிணைக்க K+ அயனிகள் அடுக்குகளிடையே உள்ளன. மைக்காவில் இம்மாதிரி பதிலீடு செய்யப்பட்ட கனிமத்தின்பெயர் மைகாஸ் ∴புளுகோபைட் (micas-phlogopite). பைரோபில்லைட்டின் இம்மாதிரியாகப் பதிலீடு செய்யப் பட்டசேர்மம், மஸ்கோவைட் (muscovite) எனப்படுகிறது.


$K\,Mg_3\,(OH)_2\,Si_3\,Al\,O_{10}$ — ∴புளுகோபைட்


$K\,Al_2\,(OH)_2\,Si_3\,Al\,O_{10}$ —மஸ்கோவைட்

மஸ்கோவைட்டைப் படம் (5—19)ல் காண்க.

நொறுங்கக் கூடிய மைகாஸ் கனிமங்களின் எடுத்துக்காட்டு மார்காரைட் (margarite) ஆகும். இரண்டாவது மாதிரி கலப்பு அடுக்குப் படிகமான பைரோபில்லைட் ($Al_2\,(OH)_2\,Si_4\,O_{10}$) டிலுள்ள நான்கு சிலிகன் அணுக்களில் இரண்டு சிலிகன் அணுக்கள் அலு மினியம் அணுவால் பதிலீடு செய்யப்படுவதால் அடுக்கிலுள்ள மின்

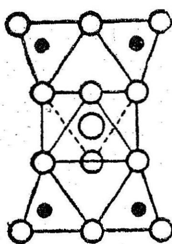


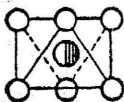
படம் 5.20
வர்மிகுலைட்டின் அமைப்பு

சுமை அதிகரிக்கிறது. இரண்டு அடுக்குகளைப் பிணைக்க ஈரிணைத் திறனுடைய கால்சியம் அயனிகள் அடுக்குகளிடையே இடம் பெற்றிருக்கின்றன. இதன் வாய்பாடு Ca Al_2 $(OH)_2$ Si_2 Al_2 O_{10}. மோஸ் அளவின் (Moh's scale) படி இதன் கடினத்தன்மை $3\frac{1}{2}$ யிலிருந்து 5 வரையில் மாறும் (டயமண்ட் = 10).

(d) நான்காவது மாதிரி கலப்பு அடுக்குப் படிகங்கள் :

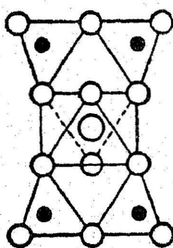
மேலே கூறிய மின்சுமையுள்ள அடுக்குகளிடையே நீருடன் சேர்ந்த ஹைட்ரேட் அயனிகள் உள்ளன. இவைகளைக் களிமண் கனிமங்கள் (clay minerals) என்று கூறுவதுண்டு. இக்கனிமங்களில் கயோலின் தொகுதிகளையுடையவைகளும், மான்ட்மாரில் லோனைட் (montmorillonite) தொகுதிகளை யுடையவைகளும், வர்மிகூலைட் (vermiculite) டைச் சேர்ந்த கனிமங்களும் உள. இவைகளெல்லாம் சாதாரணமாக நிலத்தில் காணப்படுபவை. கயோலின்கள் பீங்கான் செய்யவும், காகிதத்தின்மேல் பூசவும், ரப்பர் நிரப்பியாகவும் (filler) பயன்படுகின்றன. மான்ட்மாரில்லோனைட் என்பது உழமண் (fuller's earth) ணின் முக்கிய கூருரும். மிகக்குறைந்த அளவு நீரில் கரைந்தாலும் பசைபோன்ற ஆடை (gelatinous suspension) யைத் தருகிறது. வர்மிகுலைட் களிமண் பிளாஸ்டிக் சாமான்கள் செய்ய நிரப்பியாகவும், கான்க்ரீட் (concrete) டின் நிரப்பியாகவும் பயன்படுகிறது. வர்மிகுலைட்டின் படிக அமைப்பு படம் (5—20)ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.

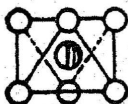




(e) ஐந்தாவது மாதிரி கலப்பு அடுக்குப் படிகங்கள் :

இதில் இருவகை அடுக்குகள் சிக்கலான அமைப்பில் இணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. குளோரைட்டு (chlorite) இவ்வகையைச் சேர்ந்தது. கயோலின், டால்க் முதலிய கனிமங்களில் மின்சுமை யற்ற அடுக்குகள் பலமற்ற விசையால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளனவென்பதைப் பார்த்தோம். மைகாஸ் (micas) களில் எதிர்மின் சுமையுள்ள படிக அடுக்குகள் நேர்மின் அயனியின் உதவியால் இணைக்கப்பட்டுள்ளனவென்பதைப் பார்த்தோம். குளோரைட்டில் மைகா மாதிரி எதிர்மின் அமைப்புள்ள அடுக்குகளிடையே, நேர்மின் சுமையை





படம் 5.21
குளோரைட்டின் அடுக்கு அமைப்பு

யுடைய அடுக்குகள் உள. நேர் மின் சுமையையுடைய அடுக்கின் வாய்பாடு $Mg_2 Al (OH)_6^+$. 'இதைப்பெற புருசைட் (Brucite—$Mg (OH)_2$) சேர்மத்திலுள்ள மெக்னீசியம் அணுக்களில் மூன்றிலொரு பாகம் அலுமினியம் அணுவால் பதிலீடு செய்யவேண்டும். இவ்வாறு பதிலீடு செய்தால் மேலேயுள்ள நேர் மின்சுமையையுடைய அடுக்கு கிடைக்கப்பெறும். குளோரைட்டின் அடுக்குகளைப் படம் (5—21)ல் காண்க.

வரம்பு வடிவ (frame work) அமைப்புள்ள சிலிகேட்டுகள் :

மூன்றுவகைக் கனிமங்கள் இவ்வமைப்பைச் சேர்ந்தவை. அவை யாவன: ஃபெல்ஸ்பார் (felspar), சியோலைட்டுகள் (Zeolites), அல்ட்ராமாரின்கள் முதலியவைகளாகும். இவைகளின் அமைப்புகளில் $(Si\,Al)O_2$ வாய்பாடுள்ள வரம்பு வடிவங்கள் உள. சிலிகன் அணு, அலுமினியம் அணு, இவ்விரண்டின் கூட்டுத் தொகையும் (Si+Al), ஆக்சிஜன் அணுவும் எப்பொழுதும் 1:2 என்ற விகிதத்தில் இருக்கும். ஃபெல்ஸ்பார் கனிமத்தின் அமைப்பு நெருக்கமானது. சியோலைட்டுகளின் அமைப்பில் உள்ளிடத்தில் நீர்மூலக்கூறுகள் உள்ளன. அல்ட்ராமாரின்களில் எதிர்மின் அயனிகளான Cl^-, SO_4^{2-}, S^{2-} போன்ற அயனிகளும், அதை நடுநிலையாக்க நேர்மின் அயனிகளும் இருக்கின்றன.

ஃபெல்ஸ்பார்கள் (Felspars)

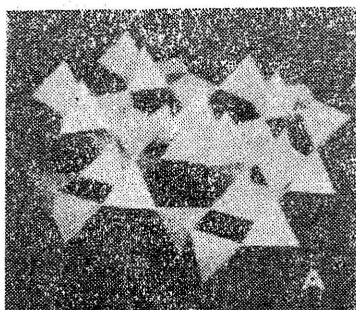
ஃபெல்ஸ்பார்கள் கருங்கல்லின் முக்கிய கூறுகளாகும். கருங்கல் குவார்ட்ஸ், ஃபெல்ஸ்பார், மைகாஸ் முதலியவைகளைக் கொண்டது. பெல்ஸ்பார்களின் அமைப்பைச் சீர்மைக்குத் தக்கவாறு இருவகையாகப் பிரிக்கலாம். முக்கியமான பிரிவுகளையும் அவைகளின் வாய்பாடுகளையும் கீழே காண்க. இவை ஒவ்வொன்றிலும் சிலிகன், அலுமினியம் அணுக்களின் கூட்டுத்தொகையும், ஆக்சிஜன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையும், 1:2 என்ற விகிதத்தில் இருப்பதைக் கவனிக்கவும்.

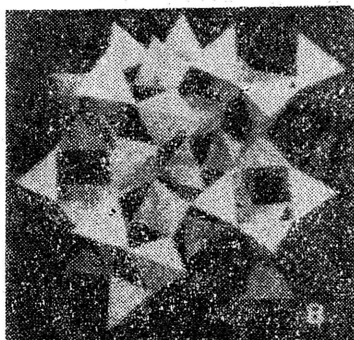
(i) ஆர்த்தோகிலேஸ் (orthoclase)—$K\,Al\,Si_3\,O_8$
செல்சியன் (celsian)—$Ba\,Al_2\,Si_2\,O_8$

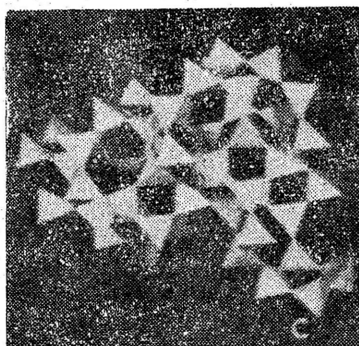
(ii) பிளேக்யோகிளேஸ் (plagioclase) ஃபெல்ஸ்பர்கள் :
(a) ஆல்பைட் (albite)—$Na\,Al\,Si_3\,O_8$
(b) அநார்தைட் (anorthite)—$Ca\,Al_2\,Si_2\,O_8$

சியோலைட்டுகள் (Zeolites)

ஃபெல்ஸ்பரைப்போன்றே இதுவும் $(Si\,Al)_n\,O_{2n}$ என்ற பொது வரம்பு வடிவத்தின் வாய்பாடை உடையதாகும். n-என்பது சிலிகன்







படம் 5.22

A — பாரா செல்சியன் அமைப்பு

B — நார் தன்மையுள்ள சியோலைட்டின் அமைப்பு

C — அல்ட்ராமாலின் அல்லது சபசைட்டின் அமைப்பு

அலுமினியம் அணுக்களின் கூட்டுத் தொகையாகும். Si O_2-விலுள்ள சிலிகன் அணுக்களில் சில அலுமினியம் அணுக்களால் பதிலீடு செய்யப்பட்டிருப்பதால் வரம்பு வடிவமைப்பு (frame work) எதிர் மின்சுமையை உடையதாக வுள்ளது. பொந்துகளிலுள்ள நேர் மின் அயனிகள் இதை நடுநிலை யாக்குகின்றன. சியோலைட்டுகளின் தனிப்பண்பு நீரை எளிதில் எடுத்துக்கொள்வதும், விடுவதும் ஆகும். நீர் மாத்திரமல்லாது கார்பன் டை ஆக்சைடு, அமோனியா, ஆல்கஹால், மெர்குரி போன்ற பொருள்களும் இதனுல் உறிஞ்சப் படுகின்றன. நேர்மின் அயனிகளையும் தகுந்த உப்புக்கரைசலில் அமிழ்த்திப் பதிலீடு செய்யும்படிச் செய்யலாம். நீரை மென்மை (soft) யாக்கச் சோடியம் அயனிகளையுடைய சியோலைட்டுகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இந்தச் சியோலைட்டுகளை, பெர்முடிட் (permutit) என்ற தனிப்பெயரால் அழைப்பது வழக்கம். சோடியம் சியோலைட்டுகள் கடின நீரிலுள்ள கால்சியம் அயனியை எடுத்துக் கொண்டு, நீருக்குத் தனது சோடியம் அயனியைக் கொடுத்து விடுகிறது. இதனுல் நீர் மென்மையாகி விடுகிறது. கால்சியம் அயனிகளைத் தன்னிடையே வாங்கிக் கொண்ட சியோலைட்டை, சோடியம் குளோரைடு கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்தால், சோடியம் சியோலைட்டு திரும்பக் கிடைக்கப் பெறுகிறது. திரும்பிப் பெறப்பட்ட பெர்முடிட்டை மறுபடியும் பயன் படுத்தலாம்.

சியோலைட்டுகளிலுள்ள முக்கிய குடும்பங்கள் மூன்று :— (i) (Si Al) O_4 - டெட்ரஹீட்ரல்கள் முப்பரிமாண முறையில் 4, 6, உறுப்புகள் கொண்ட வளையங்களில் படிகமாகின்றன. உதாரணம்: அனல்சைட் (analcite), ச்சபசைட் (chabazite) ஃபவுசசைட் (faujasite) முதலியன.

(ii) மெல்லிய தகட்டு உருவம் (lamellar) கொண்ட சியோலைட்டுகள் :—இவைகளைப்பற்றி அதிகமாகத் தெரியவில்லை. உதாரணம் ஹியூலண்டைட்டு (heulandite).

(iii) நார்தன்மையுள்ள (fibrous) சியோலைட்டுகள். உதாரணம் நாட்ரோலைட் (natrolite)

முதலாவது வகையும், மூன்ருவது வகையும் முக்கியமானவை.

அனல்சைட் கனிமத்தில் Si O_4 டெட்ரஹீட்ரலும், Al O_4 டெட்ர ஹீட்ரலும் சிக்கலான முறையில் இணைந்திருக்கின்றன. பல நீண்ட கால்வாய் வெளிகள், அமைப்பின் முழுவதிலுமே இருக்கின்றன. இவ்வெளியில் சோடியம் அயனிகளும், நீர்மூலக்கூறுகளும் தங்கியிருக்கின்றன. அனல்சைட்டின் வாய்பாடு Na (Al Si_2 O_6) H_2O என்பதாகும். ஒவ்வோர் அலகுக் கூட்டிலும் பதினாறு மூலக்கூறுகள் உண்டு. இவைகளின் உள்வெளியில் 24 சோடியம் அணுவிற்கு இடமுண்டு. இருப்பினும் பதினாறு சோடியம் அயனிகளே இருக்கின்றன. மற்ற இடங்கள் வெற்றிடங்களாகவிருக்கின்றன. இந்த அயனிகளும் சீர்மையான முறையிலே வைக்கப்பட்டிருக்கவில்லை. அங்குமிங்குமாக வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இப்படிகத்தைச் சில்வர் நைட்ரேட்டுவின் சூடான அடர் கரைசலுள் பல நாட்கள் வைத்திருப்பின், சோடியம் அயனிகள் Ag+ அயனிகளால் பதிலீடு செய்யப் படுகின்றன. Ag+ அயனியின் சிதறல் திறன் (scattering factor) சோடியம் அயனியைவிட அதிகமானபடியால், அதன் இருப்பிடத்தை X-கதிர் மீட்சிமுறையால் அறியலாம். இம்மாதிரியாக ஆய்வு செய்து பார்த்ததில், சோடியம் அயனிகள் அறை வெப்ப நிலையில் இங்குமங்கும் செல்லுகின்றன என்பது உறுதி செய்யப் பட்டது. இருபத்திநான்கு இடங்களும் சோடியம் அயனியால் நிரப்பப்பட்டிருந்தால் நீர்மூலக்கூறுகள் தங்குவதற்கு இடமிருக்காது. ஒவ்வொரு Na+அயனிக்கும் அருகாமையில் 'வரம்புவடிவமைப்பு'க்கு உட்பட்ட நான்கு ஆக்சிஜன் அணுக்களும் இரு நீர்மூலக்கூறுகளும் உண்டு.

நார்தன்மையுள்ள சியோலைட்டுகளில் நாட்ரோலைட் முக்கியமானது. Na_2 (Al_2 Si_3 O_{10}) 2 H_2O என்பது அதன் வாய்பாடு. ஃபெல்ஸ்பாரில் எல்லாப் பக்கங்களிலும் இணைக்கப்பட்ட சங்கிலித் தொடர்கள் உண்டு. அதுபோலவே நாட்ரோலைட்டிலும், ஐந்து

டெட்ரஹீட்ரல்களை ஒருங்கிணைக்கப்பட்ட அலகுகள் திரும்பித்திரும்பி சங்கிலித்தொடராக வருவதைக் காணலாம். இவ்வலகின் வாய்பாடு $(Si\ Al)_5\ O_{10}$ அலுமினியத்தின் விகிதம் மாத்திரம் மாறும். இவ் வகையில் மற்றொரு முக்கிய கனிமம் தாம்சோனைட் (Thomsonite). அதன் வாய்பாடு $Na\ Ca_2\ Al_5\ Si_5\ O_{20}\ 6\ H_2O$.

அல்ட்ராமாரின்கள் (Ultramarines)

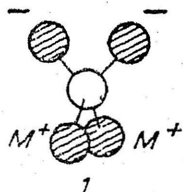
இவை நிறமுள்ள சிலிகேட்டு கனிமங்களாகும். இவைகளைச் செயற்கை முறையிலும் தயாரிக்கலாம். நிறமுள்ள லாபிஸ் லசூலி (lapis lazuli), நிறமற்ற சோடலைட்டு (sodalite) முதலியவை அல்ட்ரா மாரின்களைச் சேர்ந்தவை. இவைகளிலும் $(Si\ Al)\ O_2$ என்ற வரம்பு வடிவ அமைப்பும், இடைச்செருகலாக இடம்பெற்ற நேர்மின் அயனி களும் உண்டு. மற்ற வகையில் முற்றிலும் மாறுபட்ட பண்பு, இந்த சிலிகேட்டுகள் எதிர்மின் அயனிகளான Cl^-, SO_4^{2-}, S^{2-}முதலியவை களையும் தன்னிடையே பெற்றிருப்பதாகும். இச்சேர்மங்களில் டெட்ரஹீட்ரல்கள் இணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இம்மாதிரி முப்பரி மாண இணைப்பால் உண்டாகும் உள் பொந்துகளில் நேர்மின் அயனி களும், எதிர்மின் அயனிகளும் இருக்கின்றன. சியோலைட்டுகளைப் போலவே இவ்வயனிகளையும், மற்ற அயனிகளுக்குப் பதிலாக பதிலீடு செய்யலாம். சோடலைட்டுவை, சோடியம் சல்ஃபேட்டுடன் சேர்த்து உருக்கினுல் நோசலைட் (Noselite) சேர்மம் கிடைக்கிறது. Cl^- அயனிகள் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பட்டு SO_4^{2-} அயனிகள் அவ்விடத்தை வந்தடைகின்றன. Li^+, Tl^+, Ca^{2+}, Ag^+ அயனிகளை Na^+ அயனிக்குப் பதிலாக பதிலீடு செய்யலாம். S^{2-} அயனிக்குப் பதிலாக Se^{2-}, Te^{2-} அயனிகளைப் பதிலீடு செய்யலாம். இந்தப் பதிலீடுகளால், அல்ட்ராமாரின்களின் நிறம், நிறமற்றதிலிருந்து மஞ்சள், சிவப்பு, நீலம், ஊதா முதலிய நிறங்களுக்கு மாறுகிறது. அல்ட்ராமாரின்களின் வாய்பாடு :

அல்ட்ராமாரின்	...	$Na_8\ Al_6\ Si_6\ O_{24}\cdot S_2$
சோடலைட்டு	...	$Na_8\ Al_6\ Si_6\ O_{24}\cdot Cl_2$
நோசலைட்டு	...	$Na_8\ Al_6\ Si_6\ O_{24}\cdot SO_4$
ஹெல்வைட் (helvite)	...	$(Mn\ Fe)_8\ Be_6\ Si_6\ O_{24}\cdot S_2$

படிக நீர் (Water of crystallisation)

படிக அமைப்பில் நீர்மூலக்கூறுகள் வெவ்வேறு வகையான வழியில் பங்குகொள்ளுகின்றன. ஹைட்ரேட்டுகளை வகைப்படுத்தும் பொழுது நீர்மூலக்கூறுவைச் சுற்றியிருக்கும் சூழ்நிலையைக்கொண்டு வகைப்படுத்துவது வழக்கம். தனி H_3O^+ அயனி அல்லது நீர் மூலக்கூறுகளிருக்கும் சேர்மங்கள் ஒருவகை, மற்றொரு வகை ஒரு நீர்மூலக்கூறு, மற்ற நீர்மூலக்கூறுகளுடன் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால்

பிணைக்கப்பட்டு முடிவுற்ற அல்லது முடிவற்ற நீர் அணைவு (aqueo complex)களைக் கொடுப்பதாகும். முதல் வகையை $KF \cdot 2H_2O$ என்ற சேர்மத்தில் காணலாம். இதில் தனித்த நீர்மூலக்கூறு, இரண்டு F^- அயனிகளாலும், இரண்டு K^+ அயனிகளாலும் சூழப்பட்டிருக்கிறது. இதைப் படம் (5—23)ல் காண்க. இரண்டாம் வகையைச் சேர்ந்தது $Li\ SO_4 \cdot H_2O$. இதிலுள்ள H_2O மூலக்கூறு மற்ற இரண்டு H_2O மூலக்கூறுகளுடன் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளது. இதனால் படிகத்தில் நீர் மூலக்கூறுவின் சங்கிலித்தொடர் காணப்படுகிறது.



படம் 5.23
படிகத்தில் நீர் மூலக் கூறுகள்

வரம்புவடிவ (frame work) ஹைட்ரேட்டுகள் :

இந்த ஹைட்ரேட்டுகளிலுள்ள நீர் மூலக்கூறுகள் பனிக்கட்டியிலிருப்பதுபோல் நான்கு ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் மற்ற நான்கு நீர் மூலக்கூறுகளுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. மந்தவாயுக்கள், குளோரின், கார்பன்-டை-ஆக்சைடு, ஆல்க்கைல்ஹாலைடுகள் (alkyl halides) முதலியவை கொடுக்கும் ஹைட்ரேட்டுகள் இவ்வகையைச் சேர்ந்தவை. குளோரின்ஹைட்ரேட்டின் வாய்பாடு $Cl_2 \cdot 10\ H_2O$ ஆகும்

$HPF_6 \cdot 6H_2O$ சேர்மத்தை எடுத்துக்கொண்டால், H_2O தொகுதிக்கும், SiO_2 தொகுதிக்கும், உள்ள ஒற்றுமை நன்கு புலனாகிறது. அல்ட்ராமாரினி (ultramarine)ன் சிலிகன் அணுக்கள் எங்கு இருக்கின்றனவோ அதுபோலவே இந்தச் சேர்மத்தில் H_2O மூலக்கூறுகள் இடம்பெற்று, நான்கு அருகாமையிலுள்ள உறுப்புகளுடன், ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. PF_6^- அயனிகள் இவ் விடைவெளிகளில் (interstices) தங்கியுள்ளன.

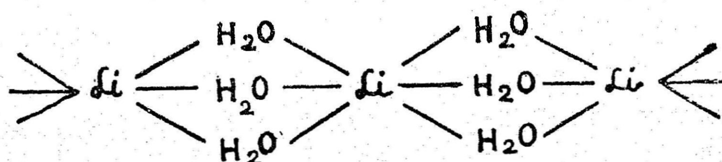
ஆக்சிஉப்புக்களின் (oxy-salts) ஹைட்ரேட்டுகள் :

ஆக்சி அயனிக்கு உதாரணங்கள் SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, O_2^{2-}, OH^- முதலியவைகளாகும். $Mm\ Rn \cdot xH_2O$. என்ற பொது வாய்பாடையுடைய சேர்மத்தை எடுத்துக்கொண்டால் 'R' என்பது மேலே கூறப்பட்ட ஆக்சி அயனியைக் குறிக்கிறது. படிகநிலையிலுள்ள நீரற்ற ஆக்சி உப்புக்களில், உலோக அயனியான M, ஆக்சி அயனியின் ஆக்சிஜன் அணுவால் சூழப்பட்டுள்ளது. ஆனால் ஹைட்ரேட்டுகளில், நீர் மூலக்கூறுகளும் உடன் இருப்பதால் இது சற்றுமாறுகிறது. (a) M-தன்னைச் சுற்றி நீர் மூலக்கூறுகளை மாத்திரம் வைத்திருக்கலாம். இது M-ன் அணைப்பு எண், நீர் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமாயிருந்தால், நடைபெறுகிறது.

உதாரணம் Be $SO_4 \cdot 4H_2O$. (b) நீர் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை அதிகமிருந்து, M-அயனியின் அணைப்பு எண் (co-ordination number) குறைவாகவிருந்தால், எல்லா M-அயனிகளும் முதலில் ஹைட்ரேட்டாகி, பிறகு எஞ்சிய நீர் மூலக்கூறுகள், ஆக்சி அயனிக்கும், ஹைட்ரேட்டாகிய M-அயனிக்கும், இடையில் பிடித்துக் கொள்ளப்படுகின்றன. உதாரணம் Ni $SO_4 \cdot 7H_2O$. (c) நீர்மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை M-அயனியின் அணைப்பு எண்ணுக்குக் குறைவாகவிருப்பின், M-அயனியைச்சுற்றி நீர்மூலக்கூறுகளும், ஆக்சி அயனியின் ஆக்சிஜன் அணுக்களும் இடம்பெற்றிருக்கும். உதாரணம். $LiClO_4 \cdot 3H_2O$; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; $Na_2CO_3 \cdot H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $CdSO_4 \ \frac{8}{3} \ H_2O$. (a) வகையும் (b) வகையும் எளிதானவை. (c) வகை சற்றுச் சிக்கலானது. C-வகையை மேலும் மூன்று மாதிரியாகப் பிரிக்கலாம். அவையாவன (i) $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ (ii) Ca $SO_4 \cdot 2H_2O$; Na_2 $CO_3 \cdot H_2O$. (iii) Cu $SO_4 \cdot 5H_2O$ (iv) Cd $SO_4 \cdot \frac{8}{3} \ H_2O$.

(i) Li $ClO_4 \cdot 3H_2O$

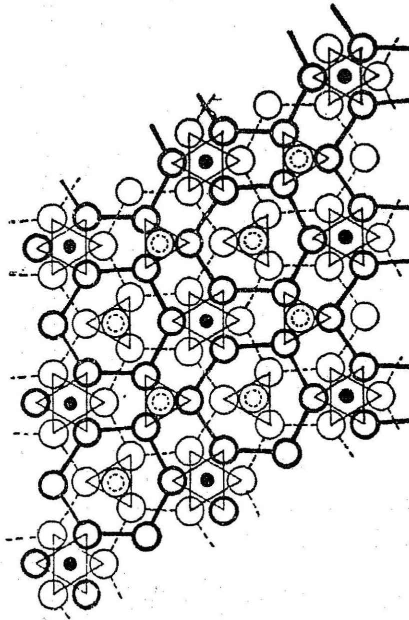
லித்தியம் அயனி (Li^+) யைச்சுற்றி ஆறு H_2O மூலக் கூறுகள் எண்முக (octahedral) வடிவில் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. இச் சேர்மத்தில் லித்தியம் (Li) அணுவுக்கும் நீர் மூலக்கூறுகளுக்குமுள்ள விகிதம் 1 : 3 ஆகும்.

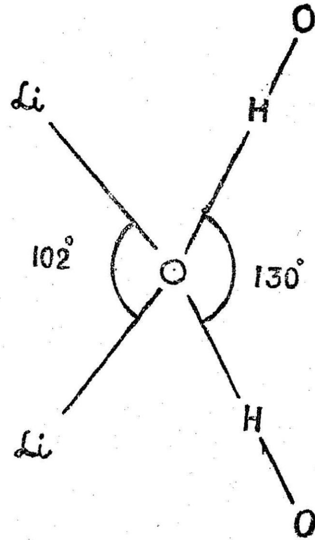


டெட்ரஹீட்ரல் வடிவிலுள்ள ClO_4^- அயனி இத்தொடருக்கு நடுவில் இடம் பெற்றிருக்கிறது. Li^+ அயனியைச் சுற்றியுள்ள ஒவ்வொரு நீர் மூலக்கூறுவும் இரண்டு Li^+ அயனிகளைத் தொட்டுக்கொண்டிருக்கும். மேலும் நீர் மூலக்கூறு இரு பர்குளோரேட்டு ஆக்சிஜன் அணுக்களுக்கு அருகாமையில் உள்ளது Li—H_2O—Li அமைப்பில் Li—H_2O வின் இடைதூரம் 2·15Å. O—H_2O—O அமைப்பில் O—H_2O வின் பிணைப்புதூரம் 2·94Å. ஆகையால் நீர் மூலக்கூறுவைச் சுற்றி இரண்டு ஆக்சிஜன் அணுக்களும், இரு லித்தியம் அணுக்களும், சற்றேறக்குறைய டெட்ரஹீட்ரல் முறையில் அமைக்கப் பட்டிருக்கின்றன என்பது தெளிவாகிறது.

O—H—O பிணைப்பு சற்று மடிந்திருப்பதால் (puckered), அவை மடிப்புள்ள அறுகோண வளையங்களைக் கொடுக்கின்றன. இந்த

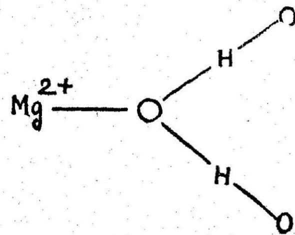
மடிப்பின் உதவியால் ClO_4^- அயனிகள் படிகத்தினுள் பிடித்துக் கொள்ளப்படுகின்றன.





படம் 5.24
$Li\ ClO_4 . 3H_2O$ படிக அமைப்பு
சிறிய கறுப்பு வட்டம் — Li அயனி

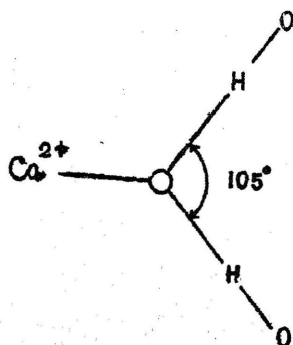
$Mg\ ClO_4 \cdot 6H_2O$ படிகமானது, அமைப்பில், லித்தியம் குளோரேட்டு டிரை ஹைட்ரேட்டை ஒத்ததாகும். ஆனால் ஒவ்வொரு நீர்மூலக்கூறுவைச் சுற்றிலும் ஒரு Mg^{2+} அயனிதான் இருக்கும். லித்தியம் பர்குளோரேட்டிலிருப்பதுபோல் இரண்டு உலோக அயனிகள் இருப்பதில்லை :



(ii) $Ca\ SO_4 \cdot 2H_2O$ (ஜிப்சம்)

ஜிப்சம் கனிமத்தின் அமைப்பு சற்று சிக்கலான அடுக்கு அமைப்பையுடையது. அடுக்குகளை நீர் மூலக்கூறுகள் பிணைக்கின்றன. ஒவ்வொரு நீர் மூலக்கூறுவும் ஒரு Ca^{2+} அயனியுடனும், ஓர் அடுக்கிலுள்ள சல்பேட் அயனியின் ஆக்சிஜன் அணுவுடனும், மற்ரோர் அடுக்கிலுள்ள சல்பேட் அயனியின் ஆக்சிஜன் அணுவுடனும் பிணைக்கப்பட்டுள்ளது. O—H—O பிணைப்புகள் யாவும்

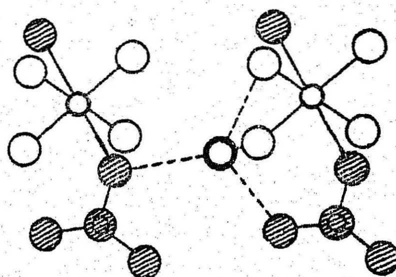
பலமற்றவை. ஆகையால் இக் கனிமத்தின் படிகம் சுலபமாகப் பிளக்கப்படக்கூடியது. நீர் மூலக்கூறுவிலுள்ள ஹைட்ரஜனின் இடம், நியூட்ரான் விளிம்பு விளைவால் உறுதி செய்யப்பட்டது $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ வின் அமைப்பு ஜிப்சத்தை ஒத்ததாகும்.



$Na_2CO_3 \cdot H_2O$ சோடியம் கார்பனேட்டு மானோ ஹைட்ரேட்டில், நீர் மூலக் கூறுவைச் சுற்றி, டெட்ரஹீட்ரல் முறையில், இரண்டு Na^+ அயனிகளும், இரண்டு கார்பனேட்டு அயனிகளின் ஆக்சிஜன் அணுக்களும், வைக்கப் பட்டுள்ளன. சோடியம் அயனியானது, சற்று பெரிய அயனியாக விருப்பதால், ஆறு தொகுதிகளைத் தன்னைச்சுற்றிப் பெற்றிருக்கிறது. படிகத்திலுள்ள சோடியம் நேர்மின் அயனிகளின் (Na^+) மொத்த எண்ணிக்கையில், பாதி அயனிகளைச் சுற்றி, ஒரு நீர் மூலக்கூறுவும், ஐந்து ஆக்சிஜன் அணுக்களும் இருக்கின்றன. மற்ற பாதி அயனிகளில் ஒவ்வொன்றையும் சுற்றி நான்கு ஆக்சிஜன் அணுக்களும், இரு நீர் மூலக்கூறுகளும் இருக்கின்றன.

(iii) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ சேர்மமும், $CdSO_4 \frac{8}{3} H_2O$ சேர்மமும் :

காப்பர் சல்பேட்டு ஹைட்ரேட்டில் காப்பர் அயனியின் அணைப்பு எண் ஆறு. இருப்பினும் ஐந்து நீர்மூலக்கூறுகளும் காப்பர் அயனியைச் சுற்றி பிணைக்கப்பட்டிருக்கவில்லை. நான்கு நீர்மூலக்



படம் 5.25

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ படிகத்தில் நடு ஐந்தாவது மூலக் கூறுவின் இடம்
கறுப்பு வட்டம் — சல்ஃபேட் அயனியின் ஆக்சிஜன் அணு
வெள்ளை வட்டம் — நீர் மூலக் கூறு சிறிய வட்டம் — Cu அணு

கூறுகள் தான் Cu^{2+} அயனியைச் சுற்றியிருக்கின்றன. மற்ற இரண்டு அணைப்பு எண்களைப் பூர்த்திசெய்ய, சல்பேட்டு அயனியின்

இரண்டு ஆக்சிஜன் அணுக்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. ஐந்தாவது நீர்மூலக்கூறுவானது, மற்ற நீர்மூலக்கூறுகளாலும் (காப்பர் அயனியுடன் பிணைப்பட்டவை), சல்பேட்டு அயனியின் ஆக்சிஜன் அணுக்களாலும் பிடித்துக்கொள்ளப்பட்டிருக்கிறது. இதைப் படம் (5—25) ல் காண்க.

$Cd\,SO_4\,\frac{8}{3}\,H_2O$ படிகம் சற்று சிக்கலான அமைப்பையுடையது, நீர்மூலக்கூறுகளின் விகிதம் பின்னத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது. இச் சேர்மத்தினுள், சூழ்நிலைகளில் (environments) வேறுபட்ட, இருவித காட்மியம் அயனிகள் இருக்கின்றன. இரண்டுவித காட்மியம் அயனிகளிலும், ஒவ்வொன்றையும் சுற்றி இரு நீர்மூலக்கூறுகளும், நான்கு சல்பேட்டு அயனிகளின் ஆக்சிஜன் அணுக்களும், இடம் பெற்றிருக்கின்றன. மொத்த நீர்மூலக்கூறுகளில் முக்கால் பாகம், நேர் மின் அயனி ஒன்றுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ளது. மற்ற நீர் மூலக்கூறுகள் தனித்திருக்கின்றன ; உலோக அயனிக்கும் அவை களுக்கும் சம்பந்தமில்லாமலும் இருக்கின்றன. இவைகளில் ஒவ்வொரு நீர்மூலக்கூறுவைச் சுற்றிலும், இரண்டு மற்ற நீர்மூலக் கூறுகளும், இரண்டு ஆக்சி அயனிகளின் ஆக்சிஜன் அணுக்களும் இருக்கின்றன.

ஹாலைடுகளின் ஹைட்ரேட்டுகள் :

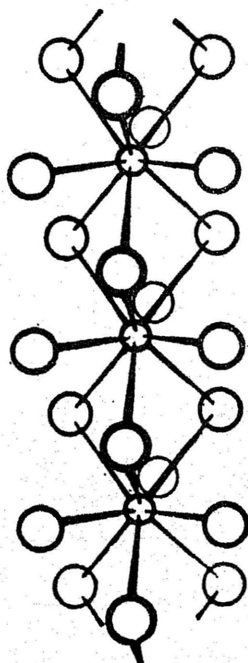
ஃபுளூரைடுகள் மற்ற ஹாலைடுகளினும் வேறுபட்ட பண்பை யுடையவை. சில உலோகங்களில் ஃபுளூரைடுகள் படிக நீர் அற்ற வைகளாகவும், மற்ற ஹாலைடுகள் ஹைட்ரேட்டுகளாகவும் காணப் படுகின்றன. உதாரணம் $Ca\,F_2$, $Ca\,Cl_2 \cdot 6\,H_2O$. மற்ற சில தனிமங் களில் ஃபுளூரைடுகள் ஹைட்ரேட்டுகளாகவும், மற்ற ஹாலைடுகள் படிகநீர் அற்றவைகளாகவுமிருக்கின்றன. உதாரணம் : $KF \cdot 2\,H_2O$; $Ag\,F \cdot 2\,H_2O$; $Ag\,F \cdot 4\,H_2O$; $Ag\,Cl$, $K\,Cl$.

பொட்டாசியம் ஃபுளூரைடுவின் ஹைட்ரேட்டு அமைப்பில், ஒவ்வொரு K^+ அயனி, F^- அயனியைச் சுற்றிலும் இரண்டு நீர் மூலக்கூறுகளும், நான்கு எதிர்மறை (oppositely charged) அயனி களும் உண்டு. மற்ற ஃபுளூரைடுகளின் அமைப்பைப்பற்றிச் சரிவரத் தெரியவில்லை.

குளோரைடுகளை எடுத்துக்கொண்டால், ஆவர்த்தன அட்ட வணையில் முதல் தொகுதி தனிமத்தின் குளோரைடுகளில், உலோக அயனி, குளோரின் அயனி, நீர்மூலக்கூறு—இவை மூன்றும் நிலை மின் சக்தியின் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. $Mg\,Cl_2 \cdot 6\,H_2O$ ஹைட்ரேட்டுவில் Mg அணுவின் அணைப்பு எண் ஆறு. ஆகையால் Mg-அணுவைச் சுற்றி ஆறு நீர்மூலக்கூறுகளிருக்க

வேண்டும். Mg $(H_2O)_6{}^{2+}$ அயனியும், Cl^- அயனியும் படிக அமைப்பை, அவைகளின் பருமனுக்குத் தகுந்தவாறு நிர்ணயிக்க வேண்டும். இதன்படி சீர்மை குறைந்த மாஞேகிளினிக் அமைப்பைக் கொடுக்கிறது. ஆனுல் Mg $Cl_2 \cdot 6\ NH_3$ சேர்மம் ஃபுளூரைட் படிக அமைப்பைக் கொடுக்கிறது.

காரமண் உலோக குளோரைடுகளில் $BaCl_2 \cdot H_2O$ சேர்மம் எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவு ஆராய்ச்சிக்கு உட்படுத்தப்பட்டது.



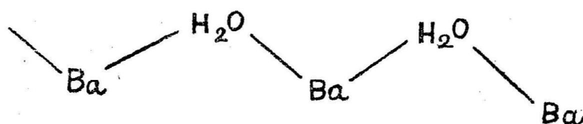
படம் 5.26

Sr $Cl_2 \cdot 6H_2O$ வின் படிக அமைப்பு

சிறிய வட்டம் — Sr^{2+} அயனி பெரிய வட்டம் — நீர் மூலக்கூறு

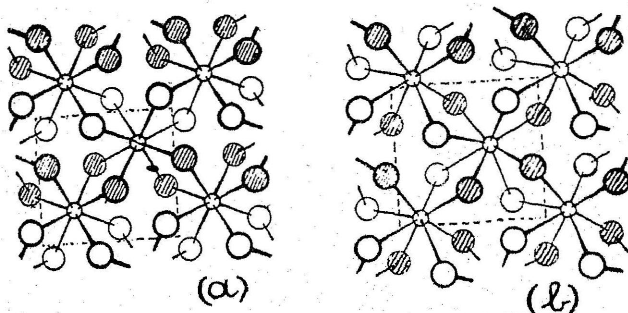
இதில் கோணல்மாணலான (zigzag) சங்கிலித்தொடர்கள் உள்ளன. இச்சங்கிலித்தொடரில் பேரியம் அயனிகளும், நீர்மூலக்கூறுகளும் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இவைகளைச் சூழ்ந்து Cl^- அயனிகள் வைக்கப்பட்டுள்ளன. ஒவ்வொரு Ba^{2+} அயனியைச் சுற்றி ஏழு குளோரின் அயனிகளும், இரண்டு நீர்மூலக்கூறுகளும் உள்ளன.

அதுபொழுது நீர்மூலக்கூறு ஒவ்வொன்றும் இரண்டு Ba^{2+} அயனியாலும், ஏழு குளோரின் அயனிகளாலும் சூழப்பட்டிருக்கும்.

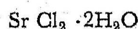
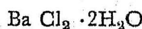


$SrCl_2 \cdot 6H_2O$ சேர்மத்தின் படிக அமைப்பிலும் இம்மாதிரியே Sr^{2+} அயனியைச் சுற்றி ஒன்பது நீர்மூலக்கூறுகள் சூழ்ந்திருக்கின்றன. நேர் மின் அயனியும், நீர்மூலக்கூறும், சங்கிலித்தொடரில் இணைக்கப் பட்டுள்ளன. இவ்வமைப்பைப் படம் (5—26)ல் காண்க. இந்த அமைப்பு $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ அமைப்பில் மேலும் $(3H_2O)$வைச் சேர்த்தால் எப்படியிருக்குமோ அவ்வாறு உள்ளது.

$SrCl_2 \cdot 2H_2O$; $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ என்ற இரு ஹைட்ரேட்டுகளில் முடிவுருத அடுக்குகள் இருக்கின்றன. உலோக அயனியைச் சுற்றி நான்கு Cl^- அயனிகளும் நான்கு நீர்மூலக்கூறுகளும் இருக்கின்றன. இதைப் படம் (5—27)ல் காண்க. அடுத்து முக்கியமானது $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ஆகும். இச்சேர்மத்தில் ஒவ்வொரு காப்பர் அணுவுக்கும்



படம் 5.27

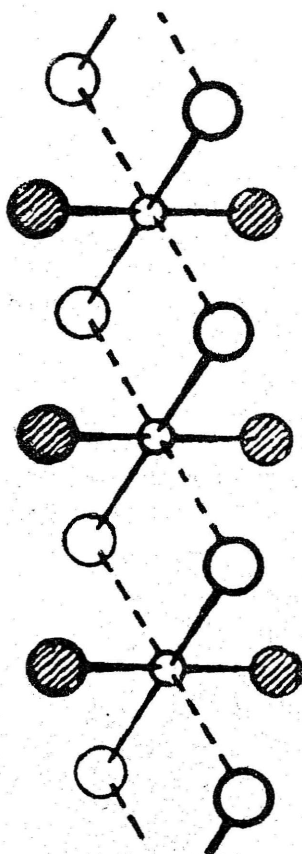



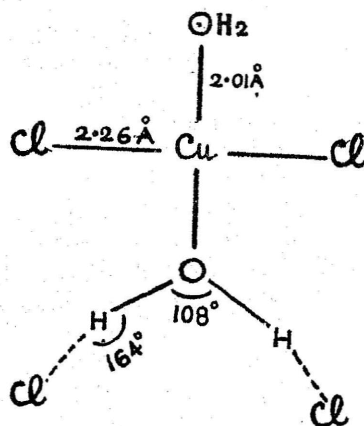
$SrCl_2 \cdot 2H_2O$ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

சிறிய வட்டம் — உலோக அயனி கறுப்பு வட்டம் — நீர் மூலக் கூறு
வெள்ளை வட்டம் — குளோரின் அயனி

அருகாமையிலிருப்பது இரண்டு குளோரின் அணுக்களும், இரண்டு நீர்மூலக்கூறுகளுமாகும். சற்றேறக்குறைய சதுரத்தின் மூலைகளில் இருப்பதாக எடுத்துக்கொள்ளலாம். டிரான்ஸ் உருவமைப்பில் (Trans configuration) உள்ள $CuCl_2(H_2O)_2$ தொகுதிகளை ஒரே தளத்திலுள்ள சேர்மமாகக் கொள்ளலாம். காப்பர் அணுவைச் சுற்றியுள்ள இரண்டு குளோரின் அணுக்களுள் ஒவ்வொன்றும்

2·26Å தூரத்தில் உள்ளன. காப்பரைச் சுற்றியுள்ள இரண்டு நீர் மூலக்கூறுகளில் ஒவ்வொன்றும் 2·01Å தூரத்தில் உள்ளது. இதைத்





படம் 5.28
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ படிக அமைப்பு

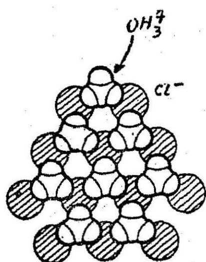
தவிர இரண்டு குளோரின் அணுக்கள் சற்று அதிக தூரத்தில் 2·95Å ல் உள்ளன. ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒரே தளத்திலிருக்கின்றனவென்பது குறிப்பிடத்தக்கதாகும்.

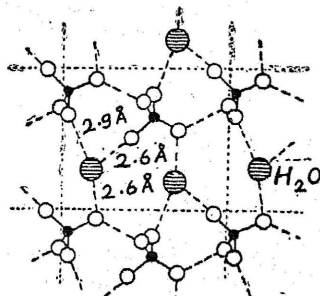
அமில ஹைட்ரேட்டுகளும் (hydrated acids), அமில உப்பு (acid salt) ஹைட்ரேட்டுகளும் :

$H_2SO_4 \cdot H_2O$ என்ற சல்ஃபூரிக் அமில ஹைட்ரேட்டுவின் படிக அமைப்பு தோராயமாக மதிப்பிடப்பட்டுள்ளது. இதன்படி

அமைப்பின் அலகுகள் (structural units) அடுக்குகளில் அமைக்கப் பட்டுள்ளன. இவை யாவும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைக்கப் பட்டுள்ளன. ஒவ்வொரு நீர்மூலக்கூறுவுக்கும் மூன்று ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் உள்ளன. ஒவ்வொரு சல்ஃபேட்டு அயனியைச் சுற்றிலும் ஐந்து ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் உண்டு.

HF, H Cl, H Br (HI இல்லை) சேர்மங்கள் மாேனாஹைட் ரேட்டுகளைக் கொடுக்கின்றன. $-195°C$ல் புறச் சிவப்பு நிரல் ஆய்வின்படி நீர் மூலக்கூறுகள் பிரமிட் H_3O^+ அமைப்பில் இருப்பதாகத் தெரிகிறது. இது NH_3 மூலக்கூறுவின் பிரமிட் அமைப்பை ஒத்தது. உட்கரு-காந்த-உடன் இசைவு (nuclear magnetic resonance)ப்படி மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களும்





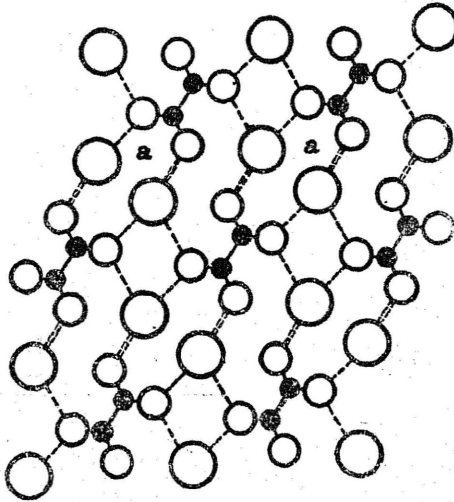
படம் 5.29

(a) $HCl \cdot H_2O$ (b) $H_2SO_4H_2O$

சமபக்க முக்கோணத்தின் மூலைகளில் இருப்பதாகத் தெரிகிறது. இவ்வமைப்பு படம் (5—29a)ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இதுவும் அடுக்கு அமைப்பையுடையதுதான். O—H...Cl-ன் இடைதூரம் 2.95Å ஆகும்.

ஆக்சாலிக் அமில படிகத்தின் வாய்பாடு $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ படிகத்தில் H_2O மூலக்கூறுகள்தானிருக்கின்றன, ஆக்சோனியம் அயனியான H_3O^+ இல்லை. அமில உறுப்பின் (acid radical) மூன்று ஆக்சிஜன் அணுக்களுடன் நீர்மூலக்கூறுகள் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. $-CO\,OH$ தொகுதியிலுள்ள ஓர் ஆக்சிஜன் அணு கார்பனுடன் இணைந்து கார்பனைல் தொகுதியாகவும், மற்றொன்று ஹைட்ரஜ னுடன் இணைந்து ஹைட்ராக்சில் தொகுதியாகவும் இருப்பதாகத்

தெரிகிறது. கார்போனைல் (CO) தொகுதியிலுள்ள ஆக்சிஜன் அணுவுடன் ஒரு நீர்மூலக்கூறு பிணைக்கப்பட்டுள்ளது. ஹைட்



படம் 5.30
Oxalic acid dihydrate
இரட்டை புள்ளிக் கோடு — குட்டை ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு
ஒற்றை புள்ளிக்கோடு — நெட்டை ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு
பெரிய வட்டம் — நீர் மூலக் கூறு கறுப்பு வட்டம் — கார்பன் அணு
சிறிய வட்டம் — ஆக்சிஜன் அணு

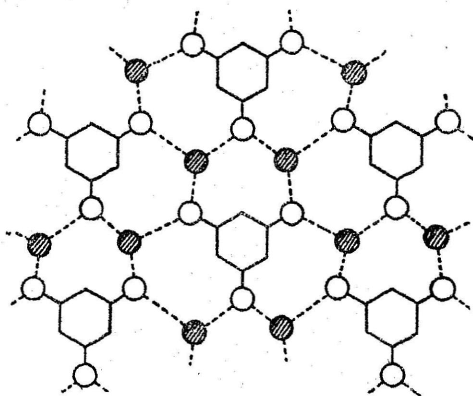
ராக்சி ஆக்சிஜன் அணுவுடன் இரண்டு நீர்மூலக்கூறுகள் பிணைக்கப் பட்டுள்ளன.

ஹைட்ராக்சி ஹைட்ரேட்டு படிகங்கள் :

ஃபீனல் ஹைட்ரேட்டுவில் ஒவ்வொரு OH தொகுதியும் இரண்டு O—H—O பிணைப்புகள் மூலம் நீர்மூலக்கூறுகளுடன் பிணைக்கப் பட்டிருக்கிறது. ஒவ்வொரு H_2O மூலக்கூறுவும், OH தொகுதியுடன் மூன்று பிணைப்புகளைத் தருகின்றது. ஃபுளோரோகுளுசினல் ஹைட் ரேட்டான $C_6\ H_3\ (OH)_3 \cdot 2\ H_2O$-வில் மடிப்புள்ள (puckered) அடுக்குகளிருப்பதாகத் தெரிகிறது (படம் 5—31). இந்த அடுக்குகளை இணைத்துப் பிடிக்க நீர்மூலக்கூறுகளினிடையே O—H—O பிணைப்பு பயன்படுகிறது. ஒவ்வொரு நீர்மூலக்கூறுவும் ஒரு பிணைப்பை இப்பணிக்குப் பயன்படுத்துகிறது.

ஹைட்ரேட்டுகளையும், அம்மீன்களையும் (ammines) ஒப்பிடு கையில் ஹைட்ரேட்டுகளின் படிக அமைப்பில் பல சிக்கல்களிருக்

கின்றன. அம்மீன்கள் அவ்வாறில்லை. ஹைட்ரேட்டுகளில் நீர் மூலக்கூறுவின் சேர்க்கை மூலக்கூறுவின் டெட்ரஹீட்ரல் அமைப்



படம் 5.31
ஃபுளோரோகுளூசினால் டைஹைட்ரேடு படிக அமைப்பு
கறுப்பு வட்டம் — நீர் மூலக் கூறு புள்ளிக் கோடு — ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு

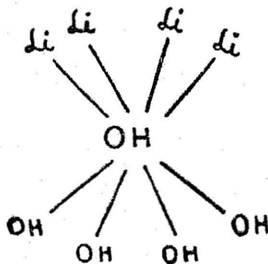
புக்கு ஒத்தவாறு இருக்கவேண்டும். NH_3 மூலக்கூறுவில் அம்மாதிரியான நிர்ப்பந்தமில்லை. ஆகையால் அம்மீன்கள் எளிய படிக அமைப்பையுடையவைகளாகவும், ஹைட்ரேட்டுகள் எதிர்பார்த்த படி எளிய படிக அமைப்பற்றவைகளாகவுமிருக்கின்றன.

ஹைட்ராக் சைடுகள்

சாதாரண வெப்பநிலையில் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு, பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு, ருபிடியம் ஹைட்ராக்சைடு சேர்மங்கள் ஆர்த்தோராம்பிக் (orthorhombic) வடிவமைப்பில் உள்ளன. சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு (Na OH), பொட்டாசியம் ஹைட்ராக் சைடு (K OH) படிகங்களில் OH^- அயனிகளின் இடைதூரம் முறையே 3·02A, 3·26A ஆகும். ஆகையால் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு இப்படிகங்களில் காணப்படவில்லை என்பது தெளிவாகிறது. ஹைட்ராக்சில் தொகுதியின் முனைவு கொள்திறனுக்கும், மற்றதொகுதி களிடையே உண்டாகும் இடையீடு (interaction)க்கும் சம்பந்த மிருக்கிறது.

லித்தியம் ஹைட்ராக்சைடுவில் அடுக்கு அமைப்பு உள்ளது. ஒவ்வொரு லித்தியம் அணுவைச் சுற்றிலும், டெட்ரஹீட்ரல் முறையில் நான்கு OH தொகுதிகள் இடம்பெற்றிருக்கின்றன. ஒரு ஹைட்

ராக்சில் (OH) தொகுதியானது ஒருபக்கத்தில் நான்கு லித்தியம் அணுக்களுக்கும், மற்றொருபக்கத்தில் அடுத்த அடுக்கிலுள்ள நான்கு OH தொகுதிகளுக்கும் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. மெக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடு, கால்சியம், காட்மியம், மாங்கனீசு, இரும்பு கோபால்ட்டு, நிக்கல் ஹைட்ராக்சைடுகள் யாவும் CdI_2 அடுக்கு அமைப்பில் படிகமாகின்றன. மெக்னீசியம் அணுவைச் சுற்றி ஆறு OH-தொகுதிகள் இருக்கின்றன. ஒவ்வொரு OH-தொகுதியும் அதே அடுக்கிலுள்ள மூன்று Mg அணுக்களுடனும், அடுத்த அடுக்கிலுள்ள மூன்று OH-தொகுதிகளுடனும் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. Li (OH) சேர்மத்திலும், $Mg(OH)_2$ சேர்மத்திலும், O—H—O பிணைப்பு இல்லை. OH-தொகுதியிலுள்ள O—H பிணைப்பு (bond) $Mg(OH_2)$ சேர்மத்தில் அடுக்கிற்குச் செங்குத்தாக நிற்கிறது. புரோடானுனது மெக்னீசியம் அயனியால் (Mg^{2+}) எதிர்த்துத் தள்ளப்பட்டு, ஆக்சிஜன் அடுக்குக்கு மறுபக்கத்திலிருக்கிறது. இம்மாதிரியான அமைப்பைக் கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடு ($Ca(OH)_2$) சேர்மத்திலும் காணலாம். நியூட்ரான் விளிம்பு விளைவால் இவ்வமைப்பு உறுதிப்படுத்தப்பட்டிருக்கிறது. மேலே கூறப்பட்ட ஹைட்ராக்சைடுகளில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு இல்லை.

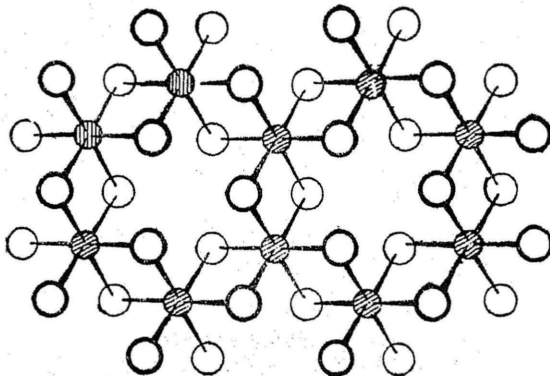


ஹைட்ரஜன் பிணைப்புள்ள ஹைட்ராக்சைடுகள் :

சின்க் ஹைட்ராக்சைடு படிகத்தின் அலகுக்கூடு, டெட்ரஹீட்ரல் அமைப்புள்ள $Zn(OH)_4$ ஆகும். இது டயமண்டிலுள்ள வலை அமைப்பைப்போன்றது. ஆனுல் சற்று குலைக்கப்பட்டமாற்ற (distorted) முடையது. இந்த உருக்குலைப்பால் ஒவ்வொரு ஹைட்ராக்சி தொகுதியையும் சுற்றி இரண்டு சின்க் (Zn) அணுவும், இரண்டு ஹைட்ராக்சிதொகுதி (OH)யும் தோராயமான டெட்ரஹீட்ரல் முறையில் வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இது ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு உண்டாவதற்கு ஏதுவாக உள்ளது. சின்க் ஹைட்ராக்சைடு ($Zn(OH)_2$)வும், பெரில்லியம் ஹைட்ராக்சைடு ($Be(OH)_2$)வும், Ax_2-மாதிரி சேர்மங்களின் அணைப்பு எண் விகிதமான 4 : 2 க்கு உள்பட்டபடிக அமைப்பைப் பெற்றிருக்கின்றன.

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பையுடைய மற்ரெரு முக்கிய ஹைட்ராக்சைடு γ-அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடுவாகும். இதன் கனிமப்பெயர் ஹைட்ரார் ஜில்லைட் அல்லது ஜிப்சைட் (hydrargillite or gibbsite). இது ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளைக் கொண்ட இரட்டை அடுக்கு

களால் ஆனது. ஈர் அடுக்குகளின் நடுவில் உண்டாகும் எண் முகப் பொந்துகளில் மூன்றில் இரண்டு பங்கு அலுமினியம் அணுக் களால் நிரப்பப்பட்டிருக்கிறது. இம்மாதிரியான இரட்டை அடுக்கு ஒன்று படம் (5·32)ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. படத்திலுள்ள OH-தொகுதிகளின் அமைப்பை $Mg(OH)_2$ சேர்மத்திலும் காணலாம்.



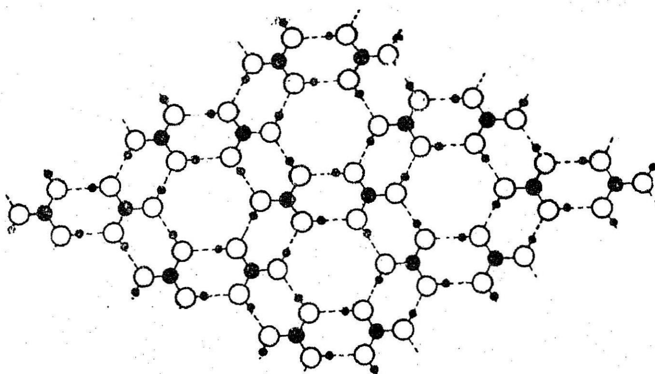
படம் 5.32
$Al(OH)_3^-$ ன் அடுக்கு அமைப்பு
வெள்ளை வட்டம் — OH தொகுதி

ஆனால் $Mg(OH)_2$ சேர்மத்திலுள்ள எண்முக பொந்துகளில் (octahedral holes) உலோக அணுக்கள் உள. $Mg(OH)_2$ சேர்மத் திலுள்ள ஹைட்ராக்சி தொகுதிகள் யாவும் நெருக்கிவைக்கப் பட்டுள்ளன. ஆனால் அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடுவிலுள்ள OH-தொகுதியானது, அடுத்த அடுக்கிலுள்ள மற்றொரு OH-தொகுதியின் மேல் தொட்டுக்கொண்டிருக்கிறது.

ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள்

X-கதிர் படிக ஆய்வுக்கு, H_3BO_3, H_6TeO_6, என்ற இரு ஹைட்ராக்சி அமிலங்களும் விரிவாக உட்படுத்தப்பட்டன. இந்த ஹைட்ராக்சி அமிலங்களில் $M(OH)_n$ என்ற மூலக்கூறுகள் ஹைட் ரஜன் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. போரிக் (H_3BO_3) அமிலத்தின் படிக அமைப்பு அடுக்கு அமைப்பாகும். H_3BO_3 அமிலத்தில் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள், ஆக்சிஜன் அணுவிலிருந்து 1Å தூரத்தில் வைக்கப்பட்டுள்ளன. ஒவ்வொரு OH-தொகுதியும், மற்ற இரண்டு OH-தொகுதிகளுடன் 2·72Å தூரத்தில் இணைக்கப் பட்டுள்ளது. இது ஹைட்ரஜன் பிணைப்பான O—H—O ன் பிணைப்பு நீளமாகும்.

டெல்லூரிக் அமிலம் இருவடிவுடைமை (dimorphic) யைக் காட்டுக்கிறது. இதன் கனசதுர படிகவடிவம் எண்முக $Te(OH)_6$



படம் 5.33
H_3BO_3 அடுக்கு அமைப்பு
புள்ளிப்கோடு → O—H...O பிணைப்பு

தொகுதியை உறுப்பாகக் கொண்டிருக்கிறது. இவ்வுறுப்புகள் O—H—O ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

அணைவு ஹைட்ராக்சைடுகள் (Complex hydroxides) :

இதில் முக்கியமானது $Ca_3[Al(OH)_6]_2$ ஆகும். இது கனசதுர சீர்மையுள்ள படிக அமைப்பில் இருக்கிறது. $Al(OH)_6^{3-}$ அயனிகள் எண்முகப்பு அமைப்பை உடையவை. இவை, எட்டு அணைப்பு எண்கள் உள்ள இடங்களில், Ca^{2+} அயனிகளால், படிகங்களில் நிலைத்து வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. $m\,Ca(OH)_2 \cdot n\,Al(OH)_3 \cdot PH_2O$. என்ற அணைவு சேர்மங்களும் உண்டு. இவைகளிலுள்ள $P \cdot H_2O$ படிக நீரானது 110°Cக்குச் சூடுபடுத்தினால், சேர்மத்திலிருந்து விடுபட்டுவிடுகிறது. இவ்வணைவு சேர்மங்கள் $Ca(OH)_2$ அடுக்கு களாலும், $Al(OH)_3$ அடுக்குகளாலும், நீராலும் உருவாக்கப் பட்டவை. ஆகையால் நீரை நீக்கும் பொழுது அடுக்குகளின் அமைப்பு சீர்குலைவதில்லை. கார்பன்-டை-ஆக்சைடுவால் இச் சேர்மம் சுலபமாகப் பாதிக்கப்படுகிறது. $Ca_3[Al(OH)_6]_2$ என்ற வாய்பாடையுடைய சேர்மம் அவ்வாறு சுலபமாகப் பாதிக்கப்படு வதில்லை. இந்த இரண்டு வகைகளையும் தவிர, மூன்றும் வகையைச் சேர்ந்த அணைவு ஹைட்ராக்சைடுவும் உண்டு. இதன் பொது வாய்பாடு $K_2M(OH)_6$ ஆகும். M என்பது டின், லெட் அல்லது பிளாட்டினம் அணுவைக் குறிக்கும். இதுவும் அடுக்கு அமைப்பைச் சேர்ந்ததேயாகும், அதாவது, $Mg(OH)_2$ வகையைச் சேர்ந்தது.

ஆக்சி ஹைட்ராக்சைடுகள் :

மூவிணைத்திறனுடைய சில உலோகங்கள் MO·OH என்ற வகையைச்சேர்ந்த சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன. இதன்இயைபு (composition) $M_2 O_3$ க்கும், $M (OH)_3$ க்கும் இடையிலுள்ளது. இவ் வகையில் நான்கு விதமான படிகஅமைப்புகள் உண்டு.

(i) α-வரிசை (α-series). உதாரணங்கள் :
- α-AlO·OH—டயாஸ்போர் (diaspore)
- α-FeO·OH—கோயிதைட் (goethite)
- α-MnO·OH—கிரௌடைட் (groutite)

(ii) γ-வரிசை (γ-series). உதாரணங்கள் :
- γ-AlO·OH—போயிமைட் (Boehmite)
- γ-FeO·OH—லெபிடோ குரோசைட் (lepidocrocite)

(iii) மான்கனைட் (MnO·OH) அமைப்பு.

(iv) $HCrO_2$ அமைப்பு.

கார உப்புக்கள் (Basic salts) :

கார உப்புக்கள் என்பவை இயல்பான உப்புக்களு (normal salt) க்கும், ஹைட்ராக்சைடுகளுக்கும், இடையிலுள்ள சேர்மங் களாகும். ஆக்சிஹாலைடுகள், ஹைட்ராக்சி ஹாலைடுகள், அணைவு ஆக்சி அயனியுடன் OH-தொகுதியையுமுடைய உப்புக்கள்—முதலி யவை இவ்வகையைச் சேர்ந்த சேர்மங்களாகும்.

ஹைட்ராக்சி-ஆக்சி உப்புக்களைமாத்திரம் இங்குக்கவனிக்கலாம். காப்பர் உலோகம் இவ்வுப்புக்களைச் சுலபமாகக் கொடுக்கிறது. $Cu_2 (OH) As O_4$—ஆலிவனைட் (olivenite) என்ற சேர்மம் முக்கிய மானது. இதில் OH:M என்ற விகிதம் குறைந்த அளவில் உள்ளது. இதன் படிக அமைப்பு $Al_2 Si O_5$-யை ஒத்தது. $Cu_2 (OH) PO_4$, $Zn_2 (OH) As O_4$, $Cu_2 (OH) As O_4$—இவை யாவும் ஒத்த அமைப் பையுடையவை. ஆலிவனைட்டிலுள்ள பாதி காப்பர் அணுக்கள், தோராயமான எண்முக அமைப்பில், நான்கு ஆர்சனேட்டு தொகுதி களின் ஆக்சிஜன் அணுக்களாலும் இரண்டு ஹைட்ராக்சி அயனி களாலும் (OH^-) சூழப்பட்டிருக்கின்றன. மற்ற பாதி காப்பர் அணுக்கள் நான்கு ஆக்சிஜன் அணுக்களாலும் ஒரு OH^- அயனி யாலும் சூழப்பட்டிருக்கின்றன.

வெள்ளை லெட் (white lead) என்ற சேர்மம் அடுக்கு அமைப்பை யுடைய படிகத்திலிருக்கிறது. படிகங்கள் மிகச் சிறியவைகளாகவும், ஒழுங்கற்ற நிலையிலுமிருப்பதால் X-கதிர் ஒளிப்படம் தேவையான தகவலைக் கொடுப்பதில்லை. எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவு (electron diffraction) ஆய்வின் ஒளிப்படத்திலிருந்து $Pb (OH)_2$—அடுக்குகள்

இருக்கின்றனவென்றும், இவ்வடுக்குகளின் இடையில் Pb^{2+} அயனியும் CO_3^{2-} அயனியும் ஒழுங்கற்ற முறையில் இடம் பெற்றிருக்கின்றனவென்றும், தெரிய வருகிறது.

அணைவு அயனிகள் (Complex ions)

அணுக்களின் சேர்க்கையால் உண்டாகும் திட்டவட்டமான, அயனிகளை அணைவு அயனிகள் என்று கூறுவது வழக்கம். CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-} முதலிய அயனிகளும் அணைவு அயனிகளேயாகும். சில அணைவு அயனிகள் அடர்வுள்ள தனது கரைசலில், சுயதன்மையுடன் இருக்கின்றன. நீர்த்தலால் அணைவு அயனி பிரிகிறது. $CS_2 \cdot CO\,Cl_4$ சேர்மத்தின் படிகத்தில் $CO\,Cl_4^{2-}$ அயனியானது டெட்ரஹீட்ரல் அமைப்பில் இருக்கிறது. அடர்வுள்ள தனது கரைசலில் இச்சேர்மம் நீலநிறமாகவுள்ளது. கரைசலின் நீர்த்தலில் இளஞ்சிவப்பு நிறமாக மாறுகிறது. இம்மாறுதலுக்குக் காரணம் $CO\,Cl_4^{2-}$ அயனியானது CO^{2+} அயனியாக மாறுவதுதான். அணைவு அயனிகளின் உருவங்களில் சில கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன :

நீட்டு அயனிகள்	:	N_3^-, I_3^-, $Ag\,(CN)_2^-$, CNO^-
கோண அயனிகள்	:	NO_2^-, $Cl\,O_2^-$
தள (planar) அயனிகள்	:	CO_3^{2-}, NO_3^-, $Pd\,Cl_4^{2-}$, $Pt\,Cl_4^{2-}$
முக்கோண அயனிகள்	:	PO_3^{3-}, SO_3^{2-}, $Se\,O_3^{2-}$
பிரமிட் அயனிகள்	:	$Cl\,O_3^-$, $Br\,O_3^-$, IO_3^-
டெட்ரஹீட்ரல் அயனிகள்	:	BF_4^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, $Cl\,O_4^-$
எண்முக அயனிகள்	:	$Si\,F_6^{2-}$, $Sn\,Cl_6^{2-}$, $Pt\,Cl_6^{2-}$

இவ்வணைவு அயனிகள், வெவ்வேறு விதமான உப்புக்களிலிருந்தாலும், தனது உள்ளமைப்பில் மாறுவதில்லை. அயனிகள் எவ்வாறு படிக அமைப்பில் இடம் பெற்றிருக்கின்றனவென்பது அயனிகளின் உருவம், பருமன், நேர்மின் - எதிர்மின் அயனிப் பருமன்களின் விகிதம், முதலியவைகளைப் பொருத்ததாகும். எடுத்துக்காட்டாக $Ca\,SO_4$ சேர்மமும் $Sr\,SO_4$ சேர்மமும் வெவ்வேறு படிக அமைப்பில் படிகின்றன. வேதியியலின்படி ஒத்த பண்பையுடைய சேர்மங்களாகவிருப்பினும் Ca^{2+} அயனியும், Sr^{2+} அயனியும் வெவ்வேறு கனஅளவு உடையவைகளாகவிருப்பதே இதற்கு முக்கிய காரணமாகும். இதுபோலவே சோடியம் நைட்ரேட்டு ($Na\,NO_3$)ம், பொட்டாசியம் நைட்ரேட்டும் ($K\,NO_3$) வெவ்வேறு படிக அமைப்பைக் கொண்டவைகளாகவிருக்கின்றன. சோடியம் நைட்ரேட்டுவின் படிக அமைப்பு கால்சியம் கார்பனேட்டு ($Ca\,CO_3$)வின் படிக அமைப்பை ஒத்திருக்கிறது.

$A\,B\,O_3$ என்ற பொது வாய்பாடையுடைய சேர்மங்கள் கால்சைட் (calcite) படிக அமைப்பிலாவது, ஆர்கோனைட் (argonite)

படிக அமைப்பிலாவது படிகின்றன. கால்சைட்டின் படிக அமைப்பு சோடியம் குளோரைடுவின் படிக அமைப்பை ஒத்தது. ஆனால் சீர்மை குறைந்தது. ஆர்கோனைட்டின் படிக அமைப்பு Ni As-யை ஒத்தது. கால்சைட்டில் A-அயனியைச் சுற்றி ஆறு ஆக்சிஜன் அணுக்கள் இருக்கின்றன. ஆர்கோனைட்டு அமைப்பில் A-அயனியைச்சுற்றி ஒன்பது ஆக்சிஜன் அணுக்கள் உள. ஆகையால் A-அயனி சிறியதாகவிருக்கும்பொழுது (Li NO_3, Na NO_3, Mg CO_3, Y BO_3 படிகங்களில்) கால்சைட் படிக அமைப்பைக் காணலாம். A-அயனி பெரியதாகவிருக்கும்பொழுது (K NO_3, Sr CO_3, La BO_3 படிகங்களில்) ஆர்கோனைட் படிக அமைப்பைக் காணலாம்.

K_2 Pt Cl_6, K_2 Sn Cl_6 அணைவு சேர்மங்கள் ஆண்டி ஃபுளூரைட் (antifluorite) படிக அமைப்பையுடையவை. $[CO\ (NH_3)_6]\ I_2$, $[Mg\ (NH_3)_6]\ I_2$ முதலிய அணைவு சேர்மங்கள் ஃபுளூரைட் படிக அமைப்பையுடையவை.

NH_4^+, NO_3^-, CN^-, SH^- அயனிகள் தன்னிச்சையாகச் சுழலுவதால் கோள (spherical) சீர்மையில்லாவிடினும், சீர்மைபெற்று சீர்மையுள்ள படிக அமைப்பைக் கொடுக்கின்றன. உதாரணமாக Cs CN சேர்மத்தின் படிக அமைப்பு Cs Cl-யை ஒத்த பொருள் மையக் கனசதுர படிக அமைப்பைப் பெற்றிருக்கிறது.

அணைவு ஆக்சைடுகள் : அணைவு ஆக்சைடுகளின் அமைப்பு O^{2-} அயனிகளின் திரளால் (aggregate) ஆனது. O^{2-} அயனி பலதரப்பட்ட நேர்மின் அயனிகளுடன் சேர்ந்து இச்சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. நேர்மின் அயனியைச் சுற்றியிருக்கும் O^{2-} அயனிகளின் எண்ணிக்கை இவ்விரண்டு அயனிகளின், ஆர விகிதத்தைப் பொருத்ததாகும். சாதாரண ஆக்சைடுகளில் அணைவு எண் ஆறு. மிகப்பெரிய அயனிகள் நடுவிலிருக்கும்பொழுது அணைவு எண் பன்னிரண்டாகும். அணைவு ஆக்சைடுகளில் O^{2-} அயனிகள் நெருக்கி வைக்கப்பட்டுள்ளன. சிறிய நேர்மின் அயனிகள் அவைகளினிடையே செருகப்பட்டுள்ளன. நேர்மின் அயனி பெரியதாகவிருந்தால், அதுவும் O^{2-}அயனியும், சேர்ந்து நெருக்கி வைக்கப்பட்ட அமைப்பைக் கொடுக்கின்றன. ஆக்சிஜன் அயனி (O^{2-}) பெரியது, 1·40Å அயனி ஆரத்தையுடையது.

இரு சேர்மங்கள் ஒரே மாதிரியான முற்றுரு (empirical) வாய்பாடுகளைப் பெற்றிருப்பினும், முக்கிய பண்புகளில் வேறுபடுகின்றன. உதாரணமாக Fe Ti O_3 சேர்மமும், Ca Ti O_3 சேர்மமும் எடுத்துக்கொண்டால் பெரிய அயனிகளின் அமைப்பின் இடையிலே சிறிய நேர்மின் அயனிகள் செருகப்பட்டிருப்பதற்குத்

தகுந்தவாறு பண்பு மாறுகிறது. ஆக்சைடுகளில் அநேக சமயங்களில் மின் நடுநிலையை (electrical neutrality) உண்டாக்குவதற்காக இணைதிறன் மாற்றமடைந்து இயைபும் மாறுகிறது. சேர்மத்திலுள்ள சிறு நேர்மின் அயனிகளின் எண்ணிக்கை, அமைப்பிலிருக்கும் காலி இடங்களைவிடக் குறைந்த எண்ணிக்கையிலிருந்தால், அவைகளின் இடத்தைப் புள்ளி இயலின் (statistics)படிதான் நிர்ணயிக்க முடியும்.

γ-Fe_2O_3-யின் அலகுக் கூட்டில் $21\frac{1}{3}$ Fe அணுக்கள் உள்ளன. அவை எட்டு டெட்ரஹீட்ரல் பொந்துகளிலும், பதினாறு எண்முக இடங்களிலும் சீர்மையற்ற முறையில் வைக்கப்பட்டுள்ளன. இதனால் γ-Fe_2O_3-யும் Fe_3O_4-ம் ஒன்றுக்குள் மற்றொன்று சுலபமாக மாறும் இயல்பையுடையது. Fe_3O_4 சேர்மத்தைக் கவனமாகச் சூடு படுத்தினால் γ-Fe_2O_3 கிடைக்கப் பெறுகிறது. γ-Fe_2O_3 சேர்மத்தை வெற்றிடத்தில் (in vacuo) 250°Cல் சூடுபடுத்தினால் Fe_3O_4 சேர்மம் கிடைக்கிறது. FeO சேர்மம் சோடியம் குளோரைடு அமைப்பையுடையது. ஓர் அலகுக்கூட்டில் இந்த ஆக்சைடுவில் நான்கு Fe^{2+} அயனிகளும், நான்கு O^{2-} அயனிகளும் உள. ஆனால் இரும்பின் விகிதம் எப்பொழுதும் குறைந்தே காணப்படுகிறது. 1000°C வெப்பநிலையில் இச்சேர்மத்தின் இயைபு $Fe_{0\cdot946}O$-என்ற விகிதத்திலிருந்து $Fe_{0\cdot875}O$ வரையிலாகும். குறைந்த வெப்பநிலையில் α Fe-யும் Fe_3O_4-ம் சேர்ந்த கலவை கிடைக்கிறது. ஆகையால் FeO சேர்மத்தைத் தயாரிக்கக் குறைந்தது 570°C-க்குமேலாவது கொண்டுவந்து திடீரெனக் குளிரவைக்க வேண்டியிருக்கிறது. ஆக்சிஜன் அயனியின் அமைப்பு FeO, γ-Fe_2O_3, Fe_3O_4 என்ற மூன்று ஆக்சைடுகளிலும் ஒரேமாதிரியானது, அதாவது, நெருக்கி வைக்கப்பட்ட கனசதுர வடிவம்.

சிற்றுறுதியான (metastable) γ-Al_2O_3 சேர்மம், இயற்கையான கனிமத்தில் கிடைப்பதில்லை. அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடு, அலுமினியம் ஆக்சி ஹைட்ராக்சைடு, அல்லது அமோனியம் ஆலத்தை 1000°C வெப்பநிலையில் சூடுபடுத்தினால் γ-Al_2O_3 கிடைக்கிறது. இது கிளர்வுகொண்ட அலுமினா (activated alumina) என அழைக்கப்படுகிறது. இதன் படிகத்துகள்களின் கனஅளவு சிறியது. அதிகமாகப் பரப்புக்கவர்ச்சி (adsorption) யுடையது. இது செயற்கை மணிகள் உற்பத்தியில் பயன்படுகிறது. இதன் படிக அமைப்பானது குறைபாடுள்ள ஸ்பைனல் (spinel) படிக அமைப்பாகும். ஸ்பைனலின் வாய்பாடு $MgAl_2O_4$. கிளர்வு கொண்ட அலுமினாவின் இயைபு வாய்பாடுவை $Al_{21\frac{1}{3}}O_{32}$ என எழுதலாம். $21\frac{1}{3}$ உலோக அணுக்கள் சீர்மையற்றமுறையில் பதினாறு எண்முகப் பொந்துகளிலும், எட்டு டெட்ரஹீட்ரல் பொந்துகளிலும் ஸ்பைனல் அமைப்பு முறையில் நிறுவப்பட்டிருக்கின்றன.

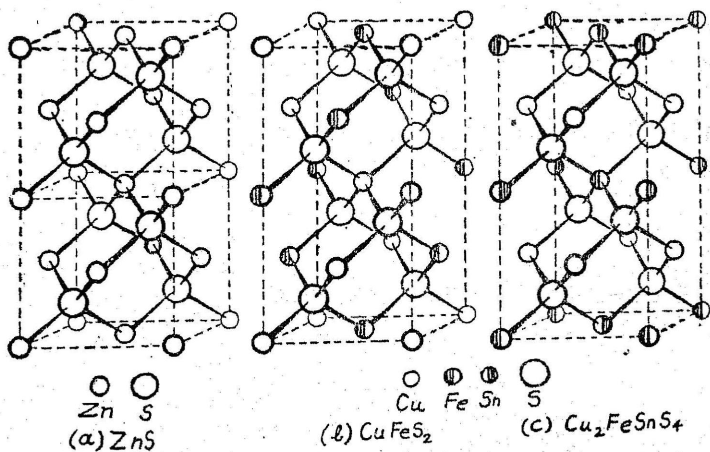
அலுமினியம் ஆக்சிஹைட்ராக்சைடுகளில் டயாஸ்போர் (diaspore) போயிமைட் (boehmite) என இரண்டும் முக்கியமானவை. டயாஸ் போரின் வாய்பாடு α-AlO·OH. போயிமைட்டின் வாய் பாடு γ-AlO·OH. டயாஸ்போரைச் சூடுபடுத்தி நீரைநீக்கினுல் கொருண்டம் (corundum) என்ற α-Al_2O_3 கிடைக்கிறது. α-Al_2O_3 யிலும், αAlO·OHயிலும் ஆக்சிஜன் அணுக்கள் நெருக்கிவைக்கப் பட்ட அறுகோண அமைப்பில் உள்ளன. போயிமைட்டில் நெருக்கி வைக்கப்பட்ட அமைப்பு இல்லை. ஆனுல் அடுக்கினுள்ளேயே (within a layer) ஆக்சிஜன் அணுக்கள் நெருக்கிவைக்கப்பட்ட கன சதுர அமைப்பில் உள்ளன. சூடுபடுத்தி நீரைநீக்கினுல் போயிமைட் கனிமம் நேராக ஸ்பைனல் அமைப்புள்ள γ-Al_2O_3 வைக் கொடுப்ப தில்லை. பலதரப்பட்ட நிலைமை (phase) களைக் கொடுக்கிறது. ஒரு வேளை இந்நிலைமை களின் கலவை γ-Al_2O_3 என்று அழைக்கப் படுகிறது போலும்.

அணைவு சல்ஃபைடுகள்

அணைவு சல்ஃபைடுகளின் அநேக சிக்கல்களுக்குக் காரணம் M—S பிணைப்பின் சமவலுப்பிணைப்பே M-என்ற உலோகம் வலுவான நேர்மின் சுமையுள்ளதாக விருப்பின் சிக்கல்கள் தோன்றுவதில்லை. சமவலுப்பிணைப்புள்ள சல்ஃபைடுகளில் பிணைப்பானது குறிப்பிட்ட கோணத்தில் குறிப்பிட்ட எண்களில் தோன்றுகின்றன. மேலும் இம்மாதிரி சேர்மங்களில் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட வகையில் தனிமங்கள் சேர்க்கப்பட்டுள்ளன. அநேக சல்ஃபைடு கனிமங்களில், ஒரு தனிமத்திற்குப் பதிலாக மற்ருெரு தனிமம் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது. கொலுசைட் (colusite) என்ற கனிமத்தில் Zn க்குப் பதிலாக Cu, Fe, Mo, Sn முதலிய தனிமங்கள் பதிலீடு செய்யப்பட்டிருக்கின்றன. சின்க் சல்ஃபைடு கனிமத்தில் இருபது சதவிகிதம் வரை Fe-கலந்த கனிமங்களும் உண்டு. அயனி ஆக்சைடுகளில், இம்மாதிரியான பதிலீடு, அயனிகளின் வடிவத்தில் ஏற்படும் ஒத்த வடிவுடைமை மாற்றங்களைப் பொருத்தது. சல்ஃபைடுகளில் இம்மாதிரியான பதிலீடு, அயனிகளில் ஏற்படும் ஒத்தபிணைப்பு எண்களை (number of bonds) பொருத்ததாகும்.

சின்க் பிளெண்ட் அல்லது வுர்ட்சைட் (Wurtzite) அமைப்பைச் சேர்ந்த அணைவு சல்ஃபைடுகள் முக்கியமானவை. டயமண்ட் அமைப்பில், ஒன்றுவிட்டு ஒன்று, சின்க் அணுவாலும், சல்ஃபைடு அணுவாலும் நிரப்பப்பட்டிருந்தால் சின்க் பிளெண்ட் அமைப்பு கிடைக்கிறது. இதில ஒவ்வொரு சின்க் அணுவைச் சுற்றிலும், நான்கு சல்ஃபர் அணுக்கள் டெட்ரஹீட்ரல் முறையில் வைக்கப்பட் டிருக்கின்றன. ஒவ்வொரு சல்ஃபர் அணுவைச்சுற்றிலும் நான்கு

சின்க் அணுக்கள் அதேமுறையில் இடம்பெற்றிருக்கின்றன. இப்பொழுது சின்க் அணுக்கள், ஒன்றுவிட்டு ஒன்றாக (alternate) காப்பர் அணுவாலும், Fe-அணுவாலும் பதிலீடு செய்யப்பட்டால் காப்பர் பைரடீஸ் (copper pyrites)-Cu Fe S_2-கனிமம் கிடைக்கிறது. Cu Fe S_2 வின் அலகுக் கூடு ZnS-அலகுக் கூட்டைவிட இருமடங்கானது. Fe-அணுக்களில் பாதியை Sn-அணுவால் பதிலீடு செய்தால் Cu_2 Fe Sn S_4-கனிமம் கிடைக்கப்பெறுகிறது. ZnS, Cu Fe S_2, Cu_2 Fe Sn S_4 —இம்மூன்று சேர்மங்களின் படிக அமைப்பையும் படம் (5·34)ல்



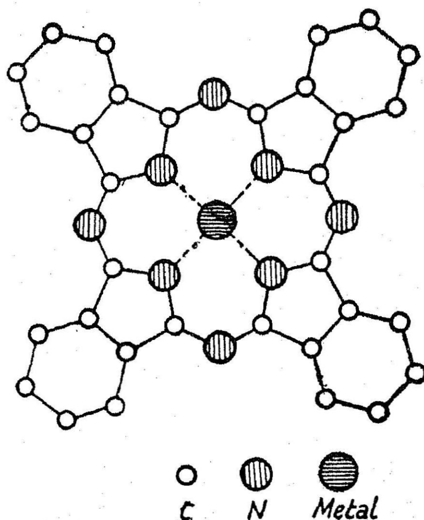
படம் 5.34

காண்க. சல்ஃபைடுகளில் ஒழுங்கற்ற (desordered) அமைப்புகள் அதிகம். காப்பர் சல்ஃபைடு ஒழுங்கு-ஒழுங்கற்ற இடைநிலை மாற்றத்தைக் காட்டுகிறது. சாதாரண வெப்பநிலையில் Cu Fe S_2 கனிமமும், Cu_2 Fe Sn S_4 கனிமமும் ஒழுங்கு நிலையின் அமைப்பைப் பெற்றிருப்பினும், சுமார் 600°Cல் சின்க் பிளெண்ட் அமைப்பிலுள்ள உலோக அணுக்களின் இடங்கள் அங்குமிங்கும் (random) மாறுவதைக் காணலாம்.

மற்ற அணைவு சேர்மங்கள் :

K_2 Pd Cl_4; K_2 Pt Cl_4; [Pd $(NH_3)_4$] $Cl_2{\cdot}H_2O$; K [Pt (NH_3) Cl_3] முதலிய சேர்மங்களிலுள்ள அணைவு அயனிகள் ஒரே தளத்தில் இருப்பவை. உலோக தாலோ சயானின் (metallic phthalocyanin) சேர்மம், ஒரே தள அமைப்பைப்பெற்ற படிக அமைப்புக்கு எடுத்துக்காட்டாகும். C_{32} H_{18} N_8 மூலக்கூறுவிலுள்ள, இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை ஈரிணைத்திறனையுடைய உலோக அணு

வால் பதிலீடு செய்து உலோக தாலோசயானின் கிடைக்கப் பெறுகிறது. உலோக அணுவும் அதே தளத்திலிருக்கிறது. Cu, Ni Pt, CoII, FeII, Mn, Mg, Be முதலிய உலோக அணுக்கள் உலோக



படம் 5.35
உலோக தாலோ சயானின் C_{32} Hib NgM

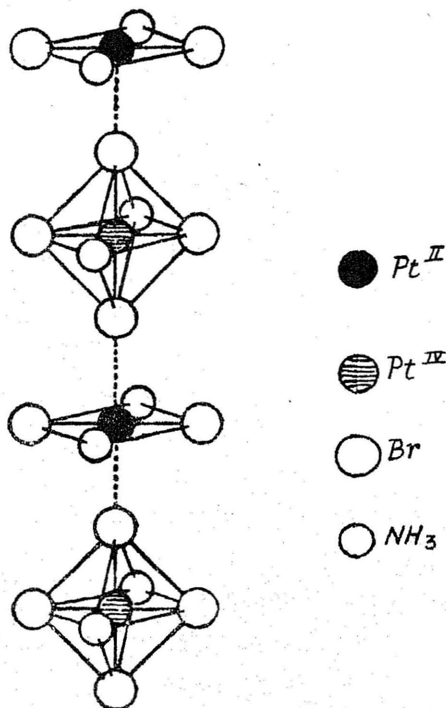
தாலோ சயானினைக் கொடுக்கின்றன. ஒரே தளத்திலிருப்பதற்கு முக்கிய காரணம் தாலோ சயானின் மூலக்கூறு, வளையும் தன்மை யற்று இருப்பதே யாகும்.

நிக்கல் டைமீதைல் கிளையாக்சைமும் (Nickel dimethyl glyoxime), நிக்கல் சாலிசைல் ஆல்டாக்சைமும் (Nickel salicyl aldoxime) ஒரே தளத்திலுள்ள மூலக்கூறுகளேயாகும்.

அதிக நிறமுடைய முற்றுருவாய்பாடையுடைய Pt $(NH_3)_2$ Br_3 என்ற சேர்மத்தில் PtII $(NH_3)_2$ Br_2 மூலக்கூறுவும், Pt^{IV} $(NH_3)_2$ Br_4 மூலக்கூறுவும் ஒருங்கே இருக்கின்றன. முதல் மூலக்கூறு ஒரே தளத்திலுள்ளது, இரண்டாவது மூலக்கூறு எண்முக அமைப்பை யுடையது. சேர்மத்தில் ஒரே தளத்திலுள்ள மூலக்கூறுவும், எண்முக அமைப்பையுடைய மூலக்கூறுவும் ஒன்றுவிட்டு ஒன்று இடம் பெற் றிருப்பதைப் படம் (5·36)ல் காண்க.

பிஸ்-டைபாஸ்பைன்-பிளாட்டினம் குளோரோஹைட்ரைடு [Bis (diphosphine) platinum chlorohydride] என்ற சேர்மத்தைச் சிதை

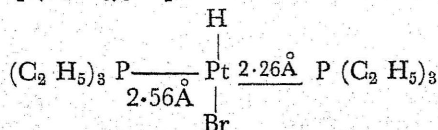
வுருமல் காய்ச்சிவடிக்கலாம். அது டயாகாந்தப் பண்பையுடையது. பிளாட்டினம் உலோக அணுவுடன் ஹைட்ரஜனும், குளோரினும், ஒரே சமயத்தில் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் சேர்மம் இதுவொன்றே யாகும். இதன் புரோமோஹைட்ரைடு சேர்மத்தில் பாஸ்பரசு அணுவும், புரோமின் அணுவும், பிளாட்டினம் அணுவும் ஒரேதளத்



படம் 5.36
$Pt(NH_3)_2Br_2 \cdot Pt(NH_3)_2Br_4$ சங்கிலித் தொடர்

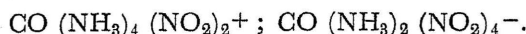
திலிருப்பதாகப் படிக ஆய்வு காட்டுகிறது. P—Pt—Br ன் கோணம், 94°. ஹைட்ரஜன் அணுவும், புரோமின் அணுவும் ஒரேதளத்தில் ஆனால் எதிர் புறத்தில் இருக்கவேண்டுமென ஊகிக்கப்படுகிறது. Pt—Br பிணைப்பு சற்று நீளமானது.

இதன் வாய்பாடு $[(C_2H_5)_3P]_2\,PtHBr$.



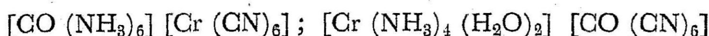
$$(C_2H_5)_3P \underset{2{\cdot}56\,\text{Å}}{\text{———}} \overset{\displaystyle H \atop |}{\underset{| \atop \displaystyle Br}{Pt}} \overset{2{\cdot}26\,\text{Å}}{\text{———}} P(C_2H_5)_3$$

கோபால்ட்டமின் (cobaltammines) சேர்மங்களில் உலோக அணுக்கள் எண்முக பிணைப்புகளைப் (octahedral honds) பெற்றிருக்கின்றன. இவைகளின் படிகஅமைப்பு உலோக அணுக்களின் பிணைப்பைச் சரிவர உணர்த்துகிறது. படிக அமைப்பைப்பற்றிய ஆய்வுக்கு உட்பட்ட முக்கிய சேர்மங்கள் K_3 $[CO(NO_2)_6]$, $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ முதலியவைகளாகும். இச் சேர்ம படிகங்களில் CO—Cl இடைதூரம் 2·33Å ஆகும். CO—N இடைதூரம் 1·96Å ஆகும். அநேக எண்முக அணைவு சேர்மத்தொகுதிகள் அயனிகளாகவிருக்கின்றன. உதாரணம் :



$$CO(NH_3)_4(NO_2)_2^+ ; CO(NH_3)_2(NO_2)_4^-.$$

நேர்மின் அயனியும் அணைவுத் தொகுதியாகவிருந்து, எதிர்மின் அயனியும் அணைவுத் தொகுதியாகவிருந்து, இரண்டும் சேர்ந்த படிக சேர்மங்களும் உண்டு. அவைகளில் முக்கியமானவை :



$$[CO(NH_3)_6][Cr(CN)_6] ; [Cr(NH_3)_4(H_2O)_2][CO(CN)_6]$$

6. கரிம சேர்மங்கள்

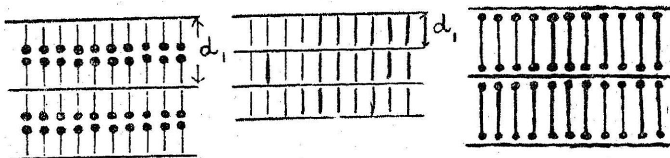
(Organic compounds)

கரிம சேர்மங்களில் தனிப்படிகம் தயாரிப்பது கடினம். கண்ணுடித் தகட்டில், துளி நீர்ம சேர்மத்தைக் குளிரவைத்து, படிக மாக்கி, அதனை X-கதிர் விளிம்பு விளைவுக்குட்படுத்திப் படிக ஆராய்ச்சி செய்யப் படுவது வழக்கம்.

அலி∴பாடிக் சேர்மங்கள் (aliphatic compounds) :

இச் சேர்மங்களில் கொழுப்பு அமிலங்களும் (fatty acids), ஹைட்ரோ கார்பன்களும் அதிகமாக ஆய்வுக்குட்படுத்தப்பட்டன. அலகுக்கூட்டில் d_1 d_2 d_3 எனமூன்றுவித பரிமாணங்கள் (dimensions) கிடைத்தன. அமிலங்களாகிய காப்ரிக், லாரிக், மிரிஸ்டிக், பால்மிடிக், ஸ்டீரிக் முதலியவைகளில் d_2 d_3 என்ற இருபரிமாணங் களின் மதிப்பு மாருமலிருப்பது காணப்பட்டது. d_1 மாத்திரம் சேர்மத் திற்குச் சேர்மம் மாறுகிறது. இதிலிருந்து கொழுப்பு அமிலங்கள் நீண்ட சங்கிலித்தொடர் அமைப்பைக் கொண்டவை என்பது புலனுகிறது. படிகத்தில் இச்சங்கிலித்தொடர்கள், பக்கத்து, பக்கத்து, வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. படிகத்தின் முழு அமைப்பிலும் பல அடுக்குகள் உண்டு. ஓர் அடுக்கு மற்ருேர் அடுக்கின்மேல் வைக் கப்பட்டுள்ளது. சங்கிலித்தொடர் அடுக்குத்தட்டுக்குச் செங்குத்தாக விருக்கிறது. d_1 தூரமானது அடுக்குகளின் இடைதூரமாகும். இதுவே சங்கிலித்தொடரின் நீளமும் ஆகும். சங்கிலித்தொடரின் நீளம் அதிகரித்தால் அடுக்குகளின் இடைதூரமும் அதிகரிக்கிறது. d_2, d_3, என்பவை மூலக்கூறுகளின் கன பரிமாணத்தைக் கொடுக்கின்றன. இவைகளின் மதிப்பு சங்கிலித் தொடரின் கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையைச் சார்ந்ததல்ல. ஒரு மூலக்கூறுவின் குறுக்குப்பரப்பு ஏறக்குறைய 16 சதுர Å ஆகும். ஆகையால் d_2, d_3ன் மதிப்பு சுமார் 4Å ஆகும்.

1925 ஆம் ஆண்டில் எ. முல்லர் (A. Muller) என்பவரும், டபிள்யூ. பி. சாவில்லி (W. B. Saville) என்பவரும் அலிஃபாடிக் ஹைட்ரோ கார்பனின் d_1 தூரத்தை அளந்தனர். இவைகளின் d_2, d_3 மதிப்பு, கொழுப்பு அமிலங்களின் மதிப்பை ஒத்ததாகும். 18 கார்பன் அணுக்களையுடைய ஸ்டீரிக் (Stearic) அமிலத்தில் d_1 ன் மதிப்பு 38·7Å. ஆனல் அதே கார்பன் அணுக்களையுடைய அலிஃபாடிக் ஹைட்ரோ கார்பனின் மதிப்பு 25·9Å ஆகும். இது பாதிக்குச் சற்று அதிகம். இதுபோலவே ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவாக அலிஃபாடிக் அமில சங்கிலித் தொடரிலுள்ள மொத்தகார்பன் அணுக்களை அதிகரித்தால் ஒரு கார்பனுக்குச் சராசரி d_1 அதிகரிப்பு 2·05Å. அலிஃபாடிக் ஹைட்ரோ கார்பனில் ஒரு கார்பன் அணுவுக்குச் சராசரி d_1 அதிகரிப்பு 1·3A தான். இதுவும் சற்றேறக்குறைய பாதியாகும். இதிலிருந்து கொழுப்பு அமிலங்கள், இணக்கமுள்ள (associated) இரட்டை மூலக்கூறுகளில் ஆவிநிலை, நீர்மநிலை, திட

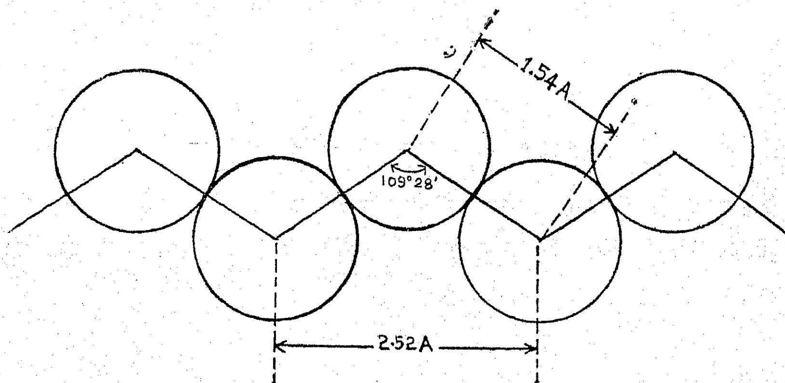


படம் 6.1
கொழுப்பு அமிலம் — ஹைட்ரோகார்பன் —
ஈர் உப்பு மூலத்திறனுள்ள அமிலம் —
மூலக் கூறுகளின் அமைப்பு

நிலை என்ற மூன்று நிலைகளிலும், இருக்கின்றனவென்பது தெளிவாகிறது. இரட்டை மூலக்கூறுகள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. படம் (6·1) ல் நேர்கோடுகள், ஹைட்ரோ கார்பன் சங்கிலித்தொடரைக் காட்டுகிறது. கறுப்பு வட்டப்புள்ளிகள் -COOH தொகுதிகளைக் காட்டுகின்றன. -COOH தொகுதியின் இருப்பிடங்கள், X-கதிர் விளிம்பு விளைவின் ஆய்வில், செறிவுள்ள சிதறும் இடங்களாக விருக்கும். இதனல் விளிம்பு விளைவு நிரலில் ஒன்றை விட்டு ஒரு வரிசை (odd order spectra) செறிவற்றதாக விருக்கும். இது படத்தில் காட்டியதுபோல் இரு மூலக்கூறுகள் இணக்கமுற்றிருப்பதை உண்மையென உறுதிப்படுத்துகிறது. கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தை எஸ்டராக மாற்றினல் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு மாறுகிறது. இதனல் கொழுப்பு அமில எஸ்டர்கள் ஒற்றை மூலக்கூறுகளாகத் தானிருக்கமுடியும். இணக்கமுள்ளதாகவிருக்கமுடியாது. d_1 ன் மதிப்பு, எஸ்டரிலும், ஹைட்ரோ கார்பனிலும், ஒரேமாதிரியாக விருப்பது இதை வலியுறுத்துகிறது.

ஈர் உப்பு மூலத்திறனுள்ள (Dibasic) அமிலங்களில் d_1 ன் மதிப்பு ஹைட்ரோகார்பனின் சங்கிலித்தொடர் மதிப்புக்குச் சமமாக விருப்ப தாகக் காணப்படுகிறது. இம்மூலக்கூறுகளில் இரண்டு நுனிகளிலும் கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகளிருப்பதால் மூலக்கூறு இணக்கம் படிகம் முழுவதும் பரவிஇருத்தல் வேண்டும். ஆகையால் X-கதிர் ஆய்வின் பொழுது, செறிவுள்ள சிதறலையுடைய இடங்கள், ஒற்றைச் சங்கிலித் தொடர் இடை தூரத்திலேயே காணப்படுகிறது. படம் (6·1)ல் காண்க.

டயமண்ட் படிகத்தில் கார்பன் அணுவின் விட்டம் 1·54Å ஆகும். ஆனால் ஒரு CH_2 தொகுதியை ஹைட்ரோ கார்பனில் சேர்த்தால் அதனாலுண்டான அதிகநீளம் 1·26 Å. இந்தவேறு பாட்டினால் ஹைட்ரோ கார்பன் மூலக்கூறு கோணல் மாணலாக (zig zag) விருக்கவேண்டுமெனத் தெரிகிறது. கார்பன் அணுக்களின் இடைகோணம் டெட்ரஹீட்ரல் கோணமான 109°28′ ஆகும். அணுக்கள்யாவும் ஒரே தளத்திலிருப்பதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. மூன்று நெருக்கிவைக்கப்பட்ட கார்பன் அணுக்களை எடுத்துக் கொண்டால் அவை ஒவ்வொன்றின் மத்தியும் (படம் 6.2) ஒரு முக்

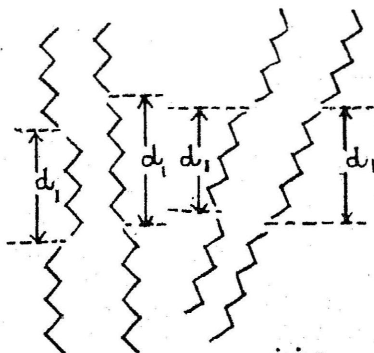


படம் 6.2
கார்பன் அணுக்களின் கோணல்மாணலான சங்கிலித் தொடர்ச்சிகள்

கோணத்தின் ஒவ்வொரு மூலையிலும் முறையே இருப்பதாகக் கொள்ளலாம். படத்தில் காட்டியபடி, முதலாவது, மூன்றுவது அணுமத்திகளுக்கிடையிலுள்ள தூரம் 2·52Å தான். ஓர் அணு வுக்கு அதிக தூரம் $\frac{2\cdot52}{2} = 1\cdot26$Å. இந்தமதிப்பு, X-கதிர் ஆய்வால் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட d_1 மதிப்பான 1·3Å க்குச் சமீபத்திலிருக்கிறது. இதே d_1-மதிப்பு, பாரஃபின்கள், கொழுப்பு அமில ஈதைல்

எஸ்டர்கள், அமில பொட்டாசியம் உப்புகள், கீடோன்கள், பிரைமரி ஆல்கஹால்கள் முதலிய சேர்மங்களில் காணப்படுகிறது. ஆகையால் இச்சேர்மங்களிலும், ஹைட்ரோ கார்பன் சங்கிலித் தொடர், கோணல் மாணலாக வைக்கப்பட்ட கார்பன் அணுக்களையுடையதாகவுள்ளது என்பது தெளிவாகிறது.

கொழுப்பு அமிலங்களில் ஒவ்வொரு CH_2 தொகுதிக்கும் அதிகப்படியான d_1 மதிப்பு $2{\cdot}05\text{Å}$ என்பது $1{\cdot}26 \times 2 = 2{\cdot}52\text{Å}$ க்கும் குறைவாகும். அமில மூலக்கூறுகள் இரட்டைகளாக விருக்கின்றன என்பதற்குச் சான்றுகள் உள என்று முன்பே விளக்கப்பட்டது. கொழுப்பு அமிலங்களின் d_1 மதிப்பு குறைவாக விருப்பதற்குக் காரணம் சங்கிலித்தொடரின் சாய்வு (tilted chain) எனக் கருதப்படுகிறது. இச்சாய்வு சுமார் 30° இருக்கும். ஆகையால் இடை தூரத்தின் மதிப்பு $d_1 \cos \alpha$ வாகும். α என்பது சாய்வு கோணத்தைக் குறிக்கிறது. இச்சாய்வு ஹைட்ரோ கார்பன்களிலும், கீடோன்களிலும்குறைவு. அமிலங்களில் பெரும்பாலும் காணப்படும் பௌதிக பண்பின் வேறுபாடு ஹைட்ரோ கார்பன் தொடரின் சாய்வின் காரணமாகவிருக்கலாமெனக் கருதப்படுகிறது.



படம் 6.3
ஹைட்ரோ கார்பன் சங்கிலித்தொடர்கள்

அரோமேடிக் (aromatic) சேர்மங்கள் :

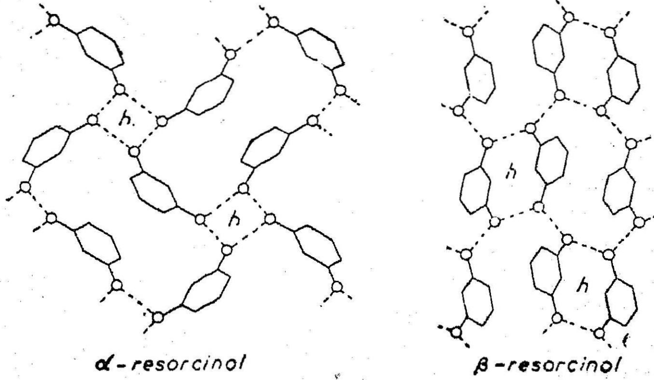
பென்சீன், ஹெக்சாமீதைல் பென்சீன் போன்ற மின்முனைவற்ற (non-polar) மூலக்கூறுகளையுடைய படிகங்களில் மூலக்கூறுகளிடையேயுள்ள தூரம் $3{\cdot}4\text{Å}$ விருந்து 4Å வரையிலுள்ளது. படிகங்களில், மூலக்கூறுகளுக் கிடையேயுள்ள விசை, வாண்டர்வால் விசையாகும். இவை குறிப்பிட்டதிசை (directed)ப் பண்பையுடைய பிணைப்புகள் அல்ல. மூலக்கூறுகளின் உருவத்திற்குத் தகுந்தவாறும், அவை நெருக்கி அடுக்கப்பட்டதைப் பொருத்தும், படிகப்பண்பு மாறுகிறது. பென் சோகுவினோன் (Benzoquinone) படிக அமைப்பை எடுத்துக் கொண்டால் மூலக்கூறுகளின் இடைதூரம் $3{\cdot}4\text{Å}$. இது ஒரு மூலக்கூறுவின் C^+ க் கும் அடுத்த மூலக்கூறுவின் O^-க்கு மிடையேயுள்ள தூரமாகும்.

அரோமேடிக் சேர்மங்களின் X-கதிர் படிக ஆய்வு தனி படிகத்தினை வைத்துக்கொண்டு செய்யப்பட்டதாகும். 1929ஆம் ஆண்டில் கே. லான்ஸ்டேல் (Mrs. K. Lonsdale) அம்மையார், பென்சீன் வளையம் அறுகோண (hexagon) அமைப்பையுடையது என்றும், ஒரே தளத்தில் உள்ளது என்றும் X-கதிர் விளிம்பு விளைவால் உறுதிப்படுத்தினார். அவர் தனது ஆய்வுக்கு ஹெக்சா மீதைல் பென்சீன் (hexamethyl benzene) படிகத்தைப் பயன்படுத்தினார். பைஃபீனைல் (biphenyl) மூலக்கூறுவும், ஸ்டில்பீன் (stilbene) மூலக்கூறுவும் ஒரே தளத்திலிருப்பதாகத் தெரிகிறது. ஸ்டில்பீன் சேர்மம், படிகத்தில், டிரான்ஸ் (trans) அமைப்பைப் பெற்றிருக்கிறது. ஆனால் பை-பென்சைல் (bibenzyl) மூலக்கூறுவில் இரு பென்சீன் வளையங்களும் வெவ்வேறு தளங்களிலிருக்கின்றன. இவ்விரு தளங்களும் இணை (parallel) தளங்களாகும். கிராஃபைட்டில் கார்பன் அணுக்களின் இடைதூரம் 1·42Å. பென்சீன் வளையத்தில் இரு கார்பன் அணுக்களின் இடைதூரம் $1{\cdot}40 \pm 0{\cdot}01$A. இது பென்சீனின் உடனிசைவைக் (resonance) காட்டுகிறது. பென்சோகுவினோனில் (benzoquinone) 'குவினனாய்டு' அமைப்பு இருக்கிறது. உடனிசைவு இல்லை. ஆகையால் ஆறு கார்பனணுக்களின் பிணைப்புகளும் ஒரே மாதிரியில்லை. வளையத்தில், இரு இரட்டைப் பிணைப்பும், நான்கு ஒற்றைப் பிணைப்பும் இருப்பதாகக் கண்டுபிடிக்கப்பட்டிருக்கிறது. ஃபோரியர் முறை (Fourier method)யைப் பயன்படுத்தி ஒற்றைப் பிணைப்பின் இடைதூரமும், இரட்டைப் பிணைப்பின் இடைதூரமும் கண்டுபிடிக்கப்பட்டன. ஒற்றைப் பிணைப்பு C—C-ன் இடைதூரம் 1·50Å. ஒற்றைப் பிணைப்பு நான்கும் $>C{=}O$ தொகுதிக்கு அடுத்துள்ளது. இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்பான C=C பிணைப்பில் ஒவ்வொன்றின் இடைதூரம் 1·32Å.

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு: ரிசார்சினால் (resorcinol) போன்ற ஹைட்ராக்சி சேர்மங்கள், கரைசலாகவிருக்கும்பொழுதும், ஆவியாகவிருக்கும்பொழுதும், இரட்டையிலோ, அதிக எண்ணிக்கையிலோ, இணக்கத்திற்கு (association) உட்பட்டிருக்கின்றன. இவைகளின் படிகப் பண்பு மற்ற கரிம சேர்மங்களினும் வேறுபட்டதாகக் காணப்படுகிறது.

ரிசார்சினால் படிக அமைப்பில், மூலக்கூறுகளின் இடைதூரத்தில் குறைந்தவிடம் இரு மூலக்கூறுகளின் —OH தொகுதிகளுக்கிடையேயுள்ள தூரமாகும். இது 2·7Å-க்குச் சமம். மற்ற இடைதூரங்கள் 3·5Å-க்கும் அதிகமாகும். படிக அமைப்பில் மூன்று ஹைட்ராக்சி தொகுதிகள் பிணைக்கப்பட்டு வலைபின்னல் போன்ற காட்சியை (படம் 6—4) அளிக்கிறது. சாதாரண வெப்பநிலையி

விருக்கும் படிக அமைப்பை α-வடிவமென்றும், 74°C-க்கு மேலிருக்கும் அமைப்பை β-வடிவமென்றும் அழைப்பது வழக்கம். 'h' என்று படத்தில் குறித்திருப்பது, மூடப்பட்ட பல்கோண வளையமல்ல. மேல் வெப்பநிலையில் ஏற்படினும் β-வடிவத்தில் அடர்த்தி அதிகம்.

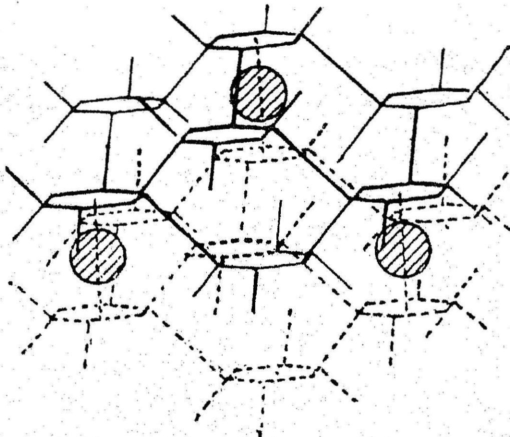


படம் 6.4

α — ரிசார்சினல் β — ரிசார்சினல்

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் அமைப்பு

β-குவினல் படிக அமைப்பு கிளாத்ரேட் அடைவு (clathrate) சேர்மங்கள் உண்டாவதற்குத் தகுந்தவாறு இருக்கிறது. இதுவும்



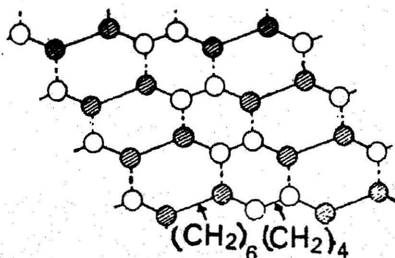
படம் 6.5

β — குவினல் படிகத்தினுள் வெளி மூலக் கூறுகள்

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பினாலானது. படத்திலுள்ள அறுகோணங்கள் ஆறு ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளையுடைய வளையத்தைக் காட்டு

கின்றன. நீண்ட சாய்கோடுகள் குவினுல் மூலக்கூறுகளைக் ($OH-C_6H_4-OH$) காட்டுகின்றன. இந்த அமைப்பின் கூட்டினுள்ளே பொந்துகள் உண்டு. இப்பொந்துகளைத் தகுந்த சிறு மூலக்கூறுகளால் படிகமாகும்பொழுது நிரப்பினுல்தான் இவ்வமைப்பு கிடைக்கிறது. இம்மாதிரி பயன்படும் சிறு மூலக்கூறுகள் : CH_3OH, NO, O_2, மந்த வாயுக்கள் முதலியனவாகும். எடுத்துக்காட்டாக குவினுலை நீரிலிருந்து, மந்த வாயுவான ஆர்கான், 40 வா.ம.அ.-வில் இருக்கும்பொழுது, படிகமாக்கினுல் பொந்துகளில் முக்கால் பாகம் ஆர்கான் அணுக்களால் நிரப்பப்படுகிறது. இதை 'ஆர்கான் சேர்மம்' என்பர். NO போன்ற மூலக்கூறுவின் பாராகாந்தத்தைக் குறை வெப்பநிலையில் ஆராய, இதை இப்பொந்துகளில் முதலில் புகுத்தி கிளாத்ரேட் அடைவு சேர்மமாக ஆக்கிக்கொள்ளப்படுகிறது. சாதாரணமாகக் குறை வெப்பநிலையில் (121°K) NO-வின் இரு மூலக்கூறுகள் சேர்ந்து இணக்கத்துக்கு உட்பட்டு இருபடி (dimer)த்தான சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இதைத் தடுக்க கிளாத்ரேட் சேர்மம் பயன்படுகிறது. பொந்துகளில் குறை வெப்பநிலையிலும்கூட ஒற்றை மூலக்கூறுகள்தான் இருக்க முடியும்.

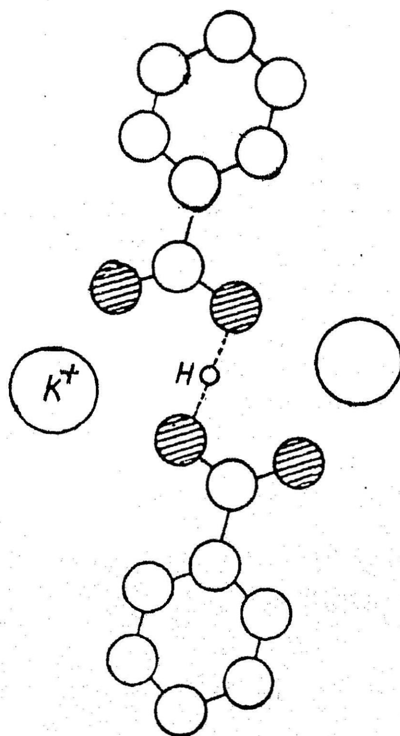
$-COOH$, $-CONH-$, $-CONH_2$, தொகுதிகளையுடைய மூலக்கூறுகளில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பான O–H–O அல்லது N–H–O பிணைப்புகளிருப்பதைக் காணலாம். படம் (6—6)ல் நைலானின் படிக உருவம் காட்டப்பட்டுள்ளது. படத்திலுள்ள உடைந்த கோடுகள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பைக் குறிக்கின்றன. கறுப்பு வட்டம் நைட்ரஜனையும், வெள்ளை வட்டம் ஆக்சிஜனையும் குறிக்கும்.



படம் 6.6
நைலான் படிகத்தில் மூலக்கூறு அமைப்பு
வெள்ளை வட்டம் — ஆக்சிஜன் அணு
கறுப்பு வட்டம் — நைட்ரஜன் அணு
புள்ளி கோடு — N—H—O பிணைப்பு

ஹைட்ரஜன் பிணைப்புள்ள சேர்மங்களை, மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள ஹைட்ரஜன் பிணைப்புக்காக, ஒவ்வொரு மூலக்கூறுவால் கொடுக்கப்படும் ஹைட்ரஜன் எண்ணுக்குத் தக்கவாறு வகைப்படுத்துவது வழக்கம். உதாரணமாக (1) பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் பென்சோவேட் (potassium hydrogen benzoate) சேர்மத்தில் மூலக்கூறுக்கு $\frac{1}{2}$ ஹைட்ரஜன் வீதம் பயன்படுகிறது. அதாவது இரண்டு C_6H_5COO- அயனிகளைப் பிணைக்க ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு பயன்படுகிறது, இதனுல் இருபடி (dimer)

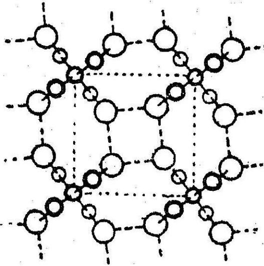
தோன்றுகிறது. படிகத்தினுள் K+ அயனி புகுத்தப்பட்டிருக்கிறது. சேர்மத்தின் வாய்பாடு $KH\ (C_6H_5COO)_2$. (2) சக்சினிமைடு (succinimide) போன்ற சேர்மங்களில் ஒரு மூலக்கூறுவில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு உள்ளது. அதாவது ஒரு மூலக்கூறுவைச்சுற்றி இரண்டு O—H—O பிணைப்பிருக்கும். (3) γ-குவினோல் ($OH-C_6H_4-OH$) போன்ற சேர்மங்களில், ஒரு மூலக்கூறுக்கு இரு ஹைட்

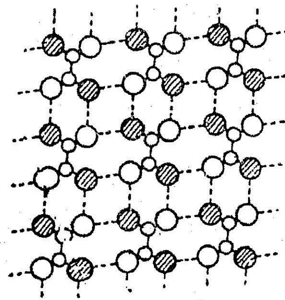


படம் 6.7

பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் பென்சவேட் — ஹைட்ரஜன் பிணைப்புள்ள இருபடி

ரஜன் அணுக்கள் வீதம் பயன்பட்டு நான்கு ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளைத் தோற்றுவிக்கின்றன. (4) பெண்ட்டா எரித்ரிட்டால் (pentaerythritol) $C\cdot(CH_2OH)_4$, ஆக்சமைடு ($NH_2-CO-CO-NH_2$) போன்ற சேர்மங்களில் எட்டு ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் ஒவ்வொரு மூலக்கூறுவைச் சுற்றிலும் ஏற்படுகின்றன. படம் (6—8)ல் இதைக் காண்க.





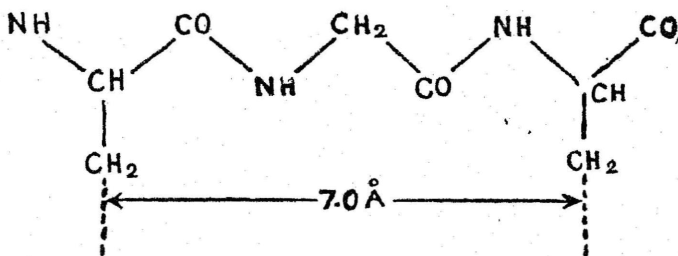
படம் 6.8
(a) பென்டா எரித்ரிடால் (b) ஆக்சமைடு
புள்ளிக் கோடு — ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு
கறுப்பு வட்டம் — நைட்ரஜன் அணு
வெள்ளை வட்டம் — ஆக்சிஜன் அணு
சிறிய வெள்ளை வட்டம் — கார்பன் அணு

இழை அமைப்பு (Fibre structure):

ரோமம் (hair), பட்டு (silk) போன்ற இழை அமைப்புள்ள பொருள்கள் படிகத்தைப் போன்ற அமைப்பையுடையவை. மிகச் சிறிய போலிப் படிகங்களாலானவை. இவைகளைக் கிரிஸ்டலைட் (crystallite) என ஆங்கிலத்தில் கூறுவர். சில சிறு போலிப் படிகங்கள் நெறிப்படுத்தப்பட்ட (oriented) முறையிலும், சில நெறிப் படுத்தப்படாத (random) முறையிலும் வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. X-கதிர் மீட்சி முறையில் ஆய்ந்ததில், போலிப் படிகங்கள் பெரும் பாலும் நீட்டுவாக்கில் இழையில் இடம் பெற்றிருக்கின்றன எனக் கொள்ள வேண்டியிருக்கிறது. இதுவே இழை அமைப்புக்கும் காரணம். நெடுக்கத்தில் வைக்கப்பட்டிருந்தாலும், சீர்மையான முறையில் வைக்கப்பட்டிருப்பதாகக் கொள்ளமுடியவில்லை. செல்லு லோசி (cellulose)ல் போலிப் படிகங்களின் நீளம் சுமார் 500Å என்றும், அகலமும் கனமும் சுமார் 50Å என்றும் கணக்கிடப் பட்டுள்ளது. இந்தக் கிரிஸ்டலைட்டுகள் பெரும்பாலும் இழைக்கு இணையாகவே இருக்கின்றன. செல்லுலோஸ் இழையானது நீள உருவுடைய இரட்டைக் குளுகோஸ் அலகு (glucose unit)களைக் கொண்ட சங்கிலித்தொடர் கட்டுகளை (bundles) உடையதாகும். எல்லாச் செல்லுலோசுகளும், வேதிப் பண்புகளில் ஒரே மாதிரி யானவை. ஆனால் ஒவ்வொன்றிலும் கிரிஸ்டலைட்டுகளின் அமைப்பு மாறுகிறது. இந்த அமைப்பு வேறுபாடுதான் பருத்திப் பஞ்சு, நார்ப் பட்டு (ramie) முதலியவைகளுக்கிடையேயுள்ள வேறுபாட்டிற்குக் காரணமாகும். நார்ப்பட்டில் கிரிஸ்டலைட்டுகள் அதிக நெறிப்பட்ட

முறையில் அமைக்கப்பட்டிருக்கின்றன வென்பது, X-கதிர் விளிம்பு விளைவின் ஒளிப்படத்திலிருந்து தெரிய வருகிறது.

ரோமம், பட்டு முதலியவை புரதத்தால் (protein) ஆனவை. இயற்கை பட்டு ஃபைப்ராயின் (fibroin) என்ற புரதத்தாலானது. இஃது அலனீன் (alanine), கிளைசீன் (glycine) என்ற அமீனோ அமிலங்களை (amino acids) எச்சமாக (residue) உடையது. ஒவ்வோர் இழையும் பல இணையான சங்கிலித்தொடரைக் கொண்டது. ஓர் அலகுக்கூட்டின் நீளம் 7Å. இதைக் கீழே காண்க.



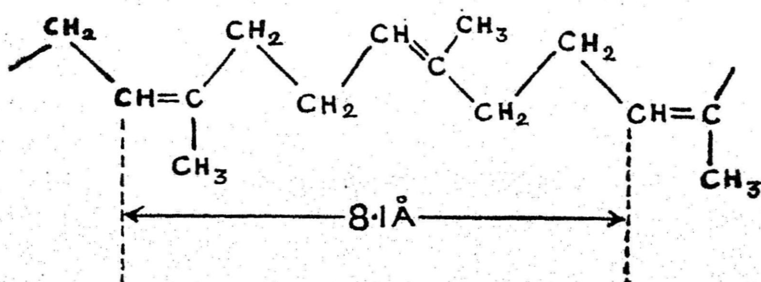
உரோமத்தில் எல்லா ரோமங்களும் ஒரே மாதிரியான X-கதிர் விளிம்பு விளைவைத் தருகின்றன. இவை புரதத்தாலான கிரிஸ்டலைட்டுகளைக் கொண்டவை. புரதத்தின் பெயர் கெரடீன் (keratin), நீட்சியுருத (unstretched) நிலையில், அலகு அமைப்பானது 5·1Åக்கு ஒரு தடவை திரும்பி வருகிறது. நீட்சியுற்ற (stretched) நிலையில் அலகு அமைப்பு 3·4Åக்கு ஒரு தடவை திரும்புகிறது. இந்நிலையில் அதன் அமைப்பு பட்டை (silk) ஒத்திருக்கிறது. நீட்சியுருத நிலையை α-வடிவம் (α-form) என்றும், நீட்சியுற்ற நிலையை β-வடிவம் (β-form) என்றும் கூறுவது வழக்கம். β-வடிவம் ஃபைப்ராயினை ஒத்திருப்பதால் அமினோ அமில சங்கிலித்தொடரான —NH CO CH R—யை உடையதாகவிருக்கலாம் என ஊகிக்கப்பட்டது. சங்கிலித் தொடருக்கிடையில் —S—S— பாலமும் இருக்கலாம். ஃபைப்ராயினில் இரு எச்சத் தொடர்களிருப்பதால் அதன் நீளம் β-கெரிடீனைவிட இரு மடங்கிருக்கிறதெனக் கொள்ளப்படுகிறது.

தற்பொழுது α-கெரடீனின் அமைப்பு வேறுவிதமாக ஊகிக்கப்படுகிறது. அது மடிக்கப்பட்ட சுருள் அமைப்பில் இருப்பதாகவும், மூன்று திருப்பங்கள் இருப்பதாகவும், ஒவ்வொரு திருப்பத்திலும் ஓர் அமினோ அமிலம் வீதம் மூன்று அமினோ அமில எச்சங்களிருக்கலாமெனவும் கொள்ளப்படுகிறது. α-கெரிடீனை நீட்டினால் சுருள் பிரிகிறது. பிரிந்தபிறகு நீளமுள்ள β-கெரடீன் கிடைக்கிறது.

நீட்டத்திற்குக் காரணமான தகைவு (stress) நீக்கப்பட்டவுடன் பழையபடி சுருள் வடிவ α-கெரடீன் கிடைக்கப் பெறுகிறது. நீட்சியுற்றவுடன் கொதி நீராவி (steam)யில் வைத்தால் திரும்பி வராமல் நீண்ட உருவத்திலேயே நிலைத்தன்மையைப் பெறுகிறது. இருப்பினும் ஈரத்தாலும், சிறிது வெப்பத்தாலும் சுருள் நிலையைத் திருப்பிப் பெறலாம். இதனால் உரோமத்தில் அலைகள் (waves) காணப்படுகின்றன. உரோமத்தினால் செய்த ஆடையைப் படிய வைப்பதற்கும் ஆடை, மூல நிலையை அடைவதற்கும் ஈரமும், வெப்பமும் உதவுகின்றன.

ரப்பர் (rubber) :

நீட்சியுறாத ரப்பரை X-கதிர் விளிம்பு விளைவுக்குட்படுத்தினால் கிரிஸ்டலைட்டுகள் நெறிப்படுத்தப்படாத (random) நிலையில் வைக்கப்பட்டிருப்பதாகத் தெரிகிறது. நீட்சியுற்ற நிலையில் நிலையான இழை அமைப்பு கிடைக்கிறது. அப்பொழுது அலகுக் கூட்டின் நீளம் 8·1Å. இது $(C_5H_8)_n$ என்ற பொது வாய்பாட்டைப் பெற்ற ஐசோபிரீன் (isoprene) எச்சத்தையுடையது :



நீட்டத்திற்குத் தேவையான தகைவை நீக்கியவுடன், பழைய படிகமற்ற (amorphous) நிலைக்குத் திரும்பிவிடுகிறது. உரோமத்தில் நீட்டப்பட்ட நிலையிலும், நீட்டப்படாத நிலையிலும், சீர்மையுற்ற இழை அமைப்பைக் கண்டோம். ரப்பரில் அவ்வாறில்லை. நீட்டப்பட்ட நிலையில் ரப்பரிலுள்ள கிரிஸ்டலைட்டுகளின் நீளம் சுமார் 600Å, அகலம் 500Å, கனம் 150Å. இவைகள் தகடுகள்போல் உள. நீட்டத்தினால் நீட்சியுற்ற அச்சுவிற்கு இத்தகடுகளின் தளம் இணை (parallel)யாகவுள்ளது. 1929ஆம் ஆண்டில் எச். மார்க் (H. Mark) என்பவர் ரப்பரானது சீர்மையற்ற நிலையிலுள்ள சுருண்ட ஐசோபிரீன் அலகுகளைக்கொண்டது எனக் கூறினார். இதுவே ரப்பரின் நீட்சிக்கும் மீட்சிக்கும் காரணம் எனக் கருதப்படுகிறது.

வல்க்கனைசேஷன் (vulcanisation) என்ற முறையில், இரண்டு ஐசோபிரீன் பலபடிக்கு (polymer) நடுவில் சல்ஃபர் அணு பாலமாக விருந்து பிணைக்கிறது. குறைந்த அளவு சல்ஃபரே வினையில் ஈடுபட்டிருந்தால் ரப்பரின் பண்புகள் முற்றிலும் மாறுவதில்லை. அதிக அளவு சல்பர் ஈடுபட்டிருந்தால் வல்க்கனைசேஷனுக்குப் பிறகு ரப்பரின் பண்புகள் முற்றிலும் மாறுபடுகிறது. இதனால் ரப்பர் கடினமாகி நீட்சியை எதிர்க்கிறது. வல்க்கனைசேஷனால், சல்பர் அணுவானது, ரப்பரை ஒரு முப்பரிமாண, நெறிப்படுத்தப்படாத (random) சுருள் சங்கிலித்தொடராக மாற்றிவிடுகிறது. இதுவே அதன் பண்பு மாற்றத்திற்குக் காரணமாகும்.

BIBLIOGRAPHY

(பயன்படும் புத்தகங்கள்)

Stillwell C. W. ... Crystal chemistry

Pauling L. ... The nature of the chemical bond

Dawey W. P. ... A study of crystal structure and its applications

Glasstone S. ... Text book of physical chemistry

Wells ... Structural Inorganic chemistry

Moore W. J. ... Physical chemistry

Partington J. R. ... An advanced treatise on physical chemistry—Vol. III Properties of solids.

கலைச்சொற்கள்

(ஆங்கிலம் — தமிழ்)

A

Absolute Zero — தனி சூன்ய வெப்பநிலை
Adsorption — பரப்புக்கவர்ச்சி
Allotropy — புற வேற்றுமை
Alloy — உலோகக்கலவை
Amorphous — படிக உருவமற்ற
Amplitude — அதிர்வின் வீச்சு
Analysis — பகுப்பாய்வு
Anhydrous — நீரற்ற
Anisotropic — திசை ஒவ்வா பண்பு
Anneal — கட்டுப்படுத்தி ஆறவிடு
Approximate — தோராயமாக
Association — இணக்கம்
Assumption — புனைவு
Atomic heat — அணுவெப்பம்
Atomic weight — அணு எடைஎண்
Axis — அச்சு

B

Band — பட்டை
Basicity — உப்பு மூலத்திறன்
Beam — கற்றை
Bending — வளைவது
Binary alloy — இரு உலோகக்கல
Bond length — பிணைப்பு நீளம்
Break — தடங்கல், முறிவு
Breaking point — முறிவுப் புள்ளி
Brittle — நொறுங்கும் இயல்

C

Centre — மையம்
Centre of inversion — இடவலமையம்
Characteristic — சிறப்பியல்
Complex — அணைவு
Complimentary — நிரப்பி
Composition — இயைபு
Compression — இருக்கம்
Compressibility — இருகுதிறன்
Concentric — ஓர் மைய

Constant — மாறிலி
Contact — தொடுகை
Continuum — தொடர்ச்சி பொருள்
Coordinate — ஆயம்
Coordinated group — அணைவுத்தொகுதி
Covalent — சமவலுப்பிணைப்பு
Creep — சிறு நகர்வு
Critical — நிலைமாறு
Cross — குறுக்கிணைகோடு
Crushing — பொடியாக்குதல்
Crystal — படிகம்
Crystalline state — படிகநிலை
Crystal site — படிக இடம்
Cube — கனசதுரம், மூன்றடுக்கு
Curie point — கூரி வெப்பநிலை

D

Densitometer — அடர்த்திமானி
Dextro rotatory — வலம் சுழற்றும்
Differential — வகைக்கெழு
Diffraction — விளிம்புவிளைவு
Diffusion — விரவுதல்
Dimension — பரிமாணம்
Dipole moment — இருமுனை திருப்புத்திறம்
Distorted — உருத்திரிந்த
Double refraction — இரட்டை ஒளிவிலகல்
Dynamics — இயக்க

E

Effect — விளைவு
Elasticity — மீள்தன்மை
Elements of symmetry — சீர்மை உறுப்புகள்
Electrovalent — மின்வலுப்பிணைப்பு
Elliptic — நீள்வட்டவளையம்
Elongation — நீட்சி
Emery — எமரி
Empirical — அனுபவத்திலான
Enantiotropy — இருவழிப்புற வேற்றுமை
Energy gap — ஆற்றல் இடைவெளி
Equation — சமன்பாடு
Equipartition of energy — ஆற்றல் சமப்பங்கீடு
Eutectic — நன்குருகு

F

Ferromagnetic — ஃபெர்ரோகாந்தம்
Fibre structure — இழை அமைப்பு
Filler — நிரப்பி

Film — ஏடு
First order spectrum — முதல்வரிசை நிறமாலை
Fuller's earth — உழமண்
Fracture — கிரல்
Frame work structure — வரம்பு வடிவ அமைப்பு
Frequency — அதிர்வு எண்
Function — சார்பு

G

Geometry — கணிதவடிவஇயல்
Glancing angle — தொடுகோணம்
Goniometer — கோணமானி
Grating — கீற்றணி

H

Hardness — கடினத்தன்மை
Harmonic oscillator — சீரிசை அலையியற்றி
Heat capacity — வெப்பக் கொள்ளளவு
Hexagon — அறுங்கோணம்
Hole — துளை
Homogeneous — சமச்சீருள்ள
Hybrid — இனக்கலப்பு
Hydrostatic pressure — நிலைநீர்ம அழுத்தம்
Hypothetical — புனைவு கொண்ட

I

Ideal — இலட்சிய
Imaginary — மானசீகமான
Imperfection — குறைபாடு
Impurity — மாசு
Indirect — மறைமுகமான
Insulation — அரிதிற்கடத்தி
Intensity — செறிவு
Interfacial — முகப்புகளுக்கிடையே
Interference — குறுக்கீட்டு விளைவு
Inter-metallic compound — உலோக இடைச்சேர்மம்
Interstitial — இடைச்செருகல்
Intrinsic — இயற்கை
Ionization chamber — அயனிக்கலம்
Ionization potential — அயனியாக்கும் ஆற்றல்
Irreversible — மீளாமை
Isomorphism — ஒத்த வடிவுடைமை
Isostructural — ஒத்த அமைப்பு
Isotropic — திசையொப்பு பண்பு

K

Kinetic energy — இயக்க ஆற்றல்

L

Lamellar — செதில் அடுக்கு
Lattice — கூட்டமைப்பு
Layer — அடுக்கு
Layer lattice — தகட்டு அடுக்கு கூட்டமைப்பு
Leaf — ஏடு
Libration — அறைகுறை சுழற்சி
Limit — எல்லை
Linear defect — நெடுக்கை குறைபாடு
Longitudinal vibration — நெட்டலைவு
Lubricant — மசகு
Lustre — பளபளப்பு

M

Macro, Macroscopic — பேரளவு
Magnet — காந்தம்
Maximum — மேல்மட்ட
Mechanism — வழிமுறை
Mechanical property — எந்திரப்பண்பு
Medium — ஊடகம்
Melting point — உருகுநிலை
Metastable — சிற்றுருகு
Miller indices — மில்லர் குறிகாட்டிகள்
Mineral — கனிமம்
Minimum — கீழ்மட்டம்
Mixed crystal — கலவைப் படிகம்
Moh's scale — மோஸ் அலகு
Monotropy — ஒருவழிபுற மாற்றம்
Mosaic — வழவழப்பான

N

Neutrality — நடுநிலை
Non-metal — அலோகம்
Nuclear — உட்கரு

O

Octahedral — எண்முக
Order-disorder — ஒழுங்குள்ள—ஒழுங்கற்ற
Oriented — நெறிப்படுத்தப்பட்ட
Origin — தோன்றுமிடம்
Oscillation — சிறு அலைவு
Overgrowth — மிகைவளர்ச்சி
Oxidation — ஆக்சிஜன் ஏற்றம்

P

Parallel — இணை
Periodicity — பொழுது நிகழ்வு

Phase — நிலைமை
Phase difference — கட்ட வேறுபாடு
Phenomenon — தோற்றப்பாடு
Plane — தளம்
Plastic deformation — பிளாஸ்டிக் மாற்றம்
Point defect — புள்ளி குறைபாடு
Point group — புள்ளி தொகுதி
Polarizability — முனைவு கொள்திறம்
Polarized — தளவிளைவுற்ற
Polymer — பலபடி
Polymorphism — பல்வடிவுடைமை
Potential energy — நிலையாற்றல்
Prism — பட்டகம்
Process — செயல்முறை
Product — பெருக்கம், விளைபொருள்
Protein — புரதம்
Puckered — மடிப்புள்ள

Q

Quantum — குவான்டம்
Quench — திடீர் குளிர்வு

R

Random — நெறிப்படுத்தப்படாத
Range — நெடுக்கம்
Rare earth — அருமண்
Rational intercept — அடிப்படை இடைதூரம்
Reflection — மீள்ஒளி, மீட்சி
Refractive Index — ஒளி விலகல் எண்
Resonance — உடன் இசைவு
Rotation — சுழற்சி

S

Scattering factor — சிதறல் குணகம்
Scratching hardness — கீரல் கடினதன்மை
Screw dislocation — திருகு இடமாற்றம்
Section — பகுதி
Semi conductor — குறை கடத்தி
Shear — சறுக்கும் பெயர்ச்சி
Single crystal — ஒற்றைப் படிகம்
Softness — மென்மை
Solid solution — திடக்கரைசல்
Specific gravity bottle — அடர்த்திக் குப்பி
Specific heat — சுயவெப்பம்
Spectrometer — நிறமாலைமானி
Spiral — சுருள்
Square — வர்க்கம், ஈரடுக்கு